

**DEIVIDI ALEXANDRE CAVARZAN**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA DE  
COMPLEXOS DE RUTÊNIO (II) COM CARBONILOS, FOSFINAS,  
AMINAS, IMINAS E HIDRETOS.**

**Orientador: Prof. Dr. Márcio Peres de Araujo**

**CURITIBA**

**2010**

DEIVIDI ALEXANDRE CAVARZAN

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA DE  
COMPLEXOS DE RUTÊNIO (II) COM CARBONILOS, FOSFINAS,  
AMINAS, IMINAS E HIDRETOS.

Dissertação apresentada como requisito parcial à  
obtenção do grau de Mestre em Química pelo  
Programa de Pós-Graduação em Química – Área  
de Química Inorgânica, do Setor de Ciências  
Exatas da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Peres de Araujo

\* Bolsista CNPq

CURITIBA

2010

# TERMO DE APROVAÇÃO

## SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO (II) COM CARBONILAS, FOSFINAS, AMINAS, IMINAS E HIDRETOS

por

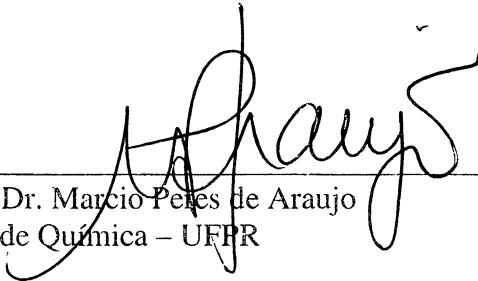
**DEIVIDI ALEXANDRE CARVAZAN**

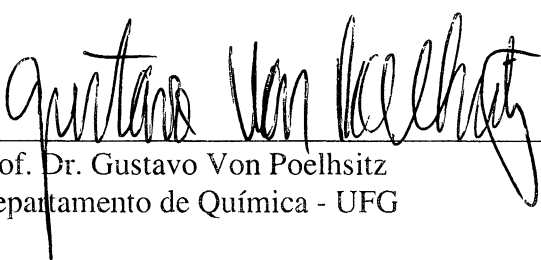
Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de

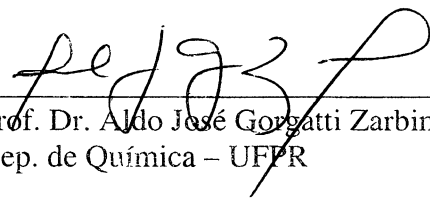
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:

  
Prof. Dr. Marcio Peres de Araujo  
Dep. de Química – UFPR

  
Prof. Dr. Gustavo Von Poelhsitz  
Departamento de Química - UFG

  
Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 23 de junho de 2010.

*À minha mãe Regina  
e minhas irmãs, Adriana e Luciana,  
pela educação, incentivo,  
carinho e amor.*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Márcio Peres de Araujo, pela orientação, apoio e amizade durante todo o desenvolvimento do trabalho;

À Prof. Jaísa Fernandes Soares – Pelo auxílio no projeto e pelas disciplinas de RMN e Organometálicos;

Ao Prof. Davi Back e Prof. Carlos Basílio Pinheiro pelas análises de cristalografia de raios x monocristal;

Ao Prof. Herbert Winnischofer – Pelo treinamento e disponibilização do espectrofotômetro de FTIR Bruker e da infra-estrutura laboratorial;

Ao Prof. Alzir Azevedo Batista - UFSCar, pela realização das medidas de análise elementar e doação do ligante  $\text{Ptol}_3$ ;

Ao Prof. Francisco de Assis Marques, pela disponibilização do cromatógrafo gasoso;

Ao Prof. Alfredo Ricardo Marques de Oliveira, pela ajuda com reagentes e solventes;

Ao Prof. Andersson Barison e Caroline Werner, pela obtenção e auxílio nos espectros de RMN;

Aos amigos de laboratório: Francisco, Juliana, Evandro, Fabio e Mauricio, pelas discussões e pelo agradável ambiente de trabalho que proporcionaram;

À Daniele Kot, pela paciência, atenção, carinho e amor;

Aos amigos Ronaldo Campos, Marcos Yaros, Claudio Ciulik, Pedro Groszewicz e Luis Sobanski, pela grande amizade e confiança;

A Johnson Matthey pela doação de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ;

Ao CNPq pela bolsa concedida.

## SUMÁRIO

|   |      |
|---|------|
| RESUMO .....  | vii  |
| ABSTRACT.....   | viii |
| LISTA DE LIGANTES E ABREVIATURAS .....  | ix   |
| LISTA DE TABELAS.....   | xi   |
| LISTA DE FIGURAS.....   | xii  |
| 1. INTRODUÇÃO .....   | 1    |
| 1.1. Rutênio.....   | 1    |
| 1.2. Aminas em complexos.....   | 1    |
| 1.3. Iminas .....   | 3    |
| 1.4. Monóxido de Carbono.....   | 5    |
| 1.5. Fosfinas .....   | 7    |
| 1.6. Hidretos.....  | 13   |
| 1.7. Catálise .....   | 14   |
| 1.8. Considerações sobre RMN.....   | 21   |
| 2. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS.....  | 22   |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS .....  | 23   |
| 3.1. Reagentes químicos e instrumentação.....   | 23   |
| 3.1.1. Reagentes químicos .....   | 23   |
| 3.1.2. Monóxido de carbono .....  | 23   |
| 3.1.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....   | 23   |
| 3.1.4. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.....   | 23   |
| 3.1.5. Voltametria cíclica e condutividade molar.....   | 24   |
| 3.1.6. Análise elementar .....  | 24   |
| 3.1.7. Difração de raios X .....  | 24   |
| 3.1.8. Cromatografia Gasosa.....  | 24   |
| 3.2. Síntese dos precursores.....   | 25   |
| 3.2.1. $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ .....  | 25   |
| 3.2.2. $[\text{RuCl}_2(\text{Ptol}_3)_3]$ .....   | 25   |
| 3.2.3. <i>trans,trans,trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{dmf})(\text{PPh}_3)_2]$ e <i>trans,trans,trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{dmf})(\text{Ptol}_3)_2]$ ..... | 25   |
| 3.2.4. $[\text{Ru}(\text{H})(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ .....  | 25   |
| 3.3. Síntese dos complexos.....   | 26   |
| 3.3.1. <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PR}_3)(\text{N-N})]$ – R = tol e Ph; N-N = bipy, Me-bipy, en e ampy. ....  | 26   |
| 3.3.1.1. <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{bipy})]$ .....   | 26   |
| 3.3.1.2. <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{Me-bipy})]$ .....  | 26   |

|   |    |
|---|----|
| 3.3.1.3. <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> )(ampy)]  | 26 |
| 3.3.1.4. <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> )(en)]  | 27 |
| 3.3.1.5. <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(Ptol <sub>3</sub> )(bipy)]   | 27 |
| 3.3.1.6. <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(Ptol <sub>3</sub> )(Me-bipy)]                                      | 27 |
| 3.3.1.7. <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(Ptol <sub>3</sub> )(ampy)]   | 27 |
| 3.3.1.8. <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(Ptol <sub>3</sub> )(en)]   | 28 |
| 3.3.2. <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PR <sub>3</sub> )(bam)] – R = Ph e tol                               | 28 |
| 3.3.2.1. <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> )(bam)]   | 28 |
| 3.3.2.2. <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(Ptol <sub>3</sub> )(bam)]  | 28 |
| 3.3.3. <i>cis</i> -[Ru(H)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (N-N)]Cl – N-N = bipy, Me-bipy, fen, bam e ampy     | 28 |
| 3.3.3.1. <i>cis</i> -[Ru(H)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (bipy)]Cl   | 29 |
| 3.3.3.2. <i>cis</i> -[Ru(H)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Me-bipy)]Cl                                      | 29 |
| 3.3.3.3. <i>cis</i> -[Ru(H)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (bam)]Cl  | 29 |
| 3.3.3.4. <i>cis</i> -[Ru(H)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (fen)]Cl  | 29 |
| 3.3.3.5. <i>cis</i> -[Ru(H)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (ampy)]Cl   | 30 |
| 3.3.4. <i>p,t</i> -[Ru(CO)(PPh <sub>3</sub> )(tren)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>                               | 30 |
| 3.3.5. <i>p,t</i> -[Ru(CO)(Ptol <sub>3</sub> )(tren)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>                              | 31 |
| 3.4. Reações de transferência de hidrogênio.  | 31 |
| 3.5. Análise Cromatográfica.  | 31 |
| 3.6. Fluxograma das sínteses  | 32 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO   | 35 |
| 4.1. Complexos da série [RuCl <sub>2</sub> (CO)(PR <sub>3</sub> )(N-N)]   | 35 |
| 4.1.1 Análise por espectroscopia vibracional  | 35 |
| 4.1.2 Análise de RMN para os complexos da série <i>trans</i> -<br>[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PR <sub>3</sub> )(N-N)] | 38 |
| 4.1.3 Difração de raios X   | 48 |
| 4.1.4 Voltametria Cíclica   | 54 |
| 4.2. Complexos da série <i>p,t</i> -[Ru(CO)(P)(tren)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>                              | 57 |
| 4.2.1 Análise por RMN   | 57 |
| 4.2.2 Análise por espectroscopia vibracional  | 59 |
| 4.3. Complexos da série [Ru(H)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NN)]Cl  | 61 |
| 4.3.1 Análise por espectroscopia vibracional  | 61 |
| 4.3.2 Análise por RMN   | 62 |
| 4.3.3. Análise de condutividade molar   | 67 |
| 4.3.4 Testes de atividade catalítica para os complexos sintetizados   | 68 |
| 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO   | 74 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS   | 76 |

## RESUMO

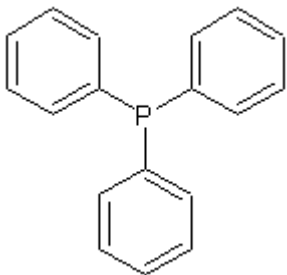
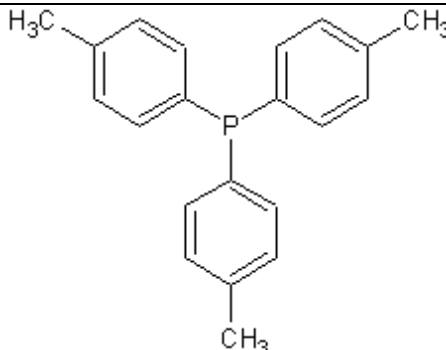
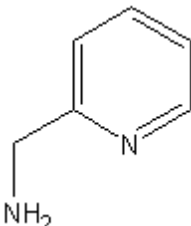
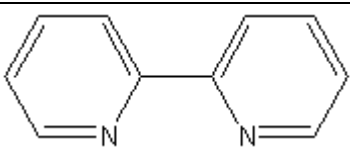
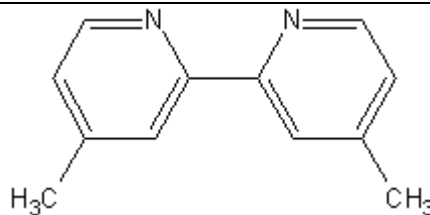
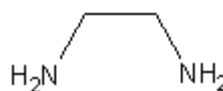
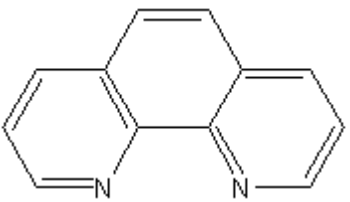
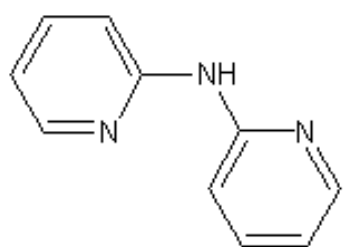
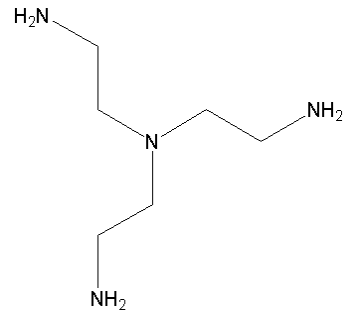
Nesta dissertação foram estudados complexos de rutênio (II) contendo em suas estruturas a presença dos ligantes: carbonilos, fosfinas, iminas, aminas e hidretos. Os complexos possuem fórmula geral *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PR<sub>3</sub>)(NN)] (NN – bipy, Me-bipy, bam, ampy e en; R – Ph e tol) (série 1), *p,t*-[Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)(tren)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (R – Ph e tol) (série 2) e *cis*-[Ru(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NN)]Cl (NN – bipy, Me-bipy, bam, fen e ampy) (série 3). Os complexos foram obtidos a partir do precursor *trans,trans,trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(dmf)] (séries **1** e **2**) e *cis*-[Ru(H)Cl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (série **3**). A caracterização dos complexos foi realizada através de técnicas de RMN 1D – <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, nOe; e 2D – CoSY, HMQC, HSQC; voltametria cíclica, espectroscopia vibracional na região longínqua e média, análise elementar, difração de raios X e condutividade molar. Os complexos de todas as séries contêm a unidade [Ru(CO)(P)(NN)], P – fosfina; NN = diamina ou diimina, com isso, foi possível relacionar as propriedades de cada complexo com os deslocamentos químicos nos espectros de RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, energias do estiramento da ligação CO no espectro vibracional e a variação na atividade catalítica de cada complexo. Os espectros de RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} apresentaram simpletos próximos de 42 ppm para a série **1**, 48 ppm para os complexos da série **2**, referentes a somente um núcleo de fósforo em cada complexo, e 42 ppm para a série **3**, referente a dois núcleos de fósforo equivalentes. A série **1** apresentou valores de E<sub>1/2</sub> próximos a 1,10 V, todos reversíveis. As cargas iônicas para os complexos das séries **2** e **3** foram obtidas através das análises de condutividade molar. Os complexos apresentaram uma atividade catalítica razoável em reações de transferência de hidrogênio para redução da acetofenona. Os complexos com ligantes imina, das séries **1** e **3**, apresentaram conversões próximas de 80%. Os complexos com ligantes amina, em especial para a série **1**, obtiveram conversões mais elevadas nestas reações, chegando a 96% para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(en)] em 4 horas de reação, indicando que o mecanismo de transferência de hidrogênio via esfera externa é favorecido nestas reações.



## ABSTRACT

In this work, ruthenium (II) complexes containing the ligands carbonyl, phosphines, imines, amines and hydrides were studied. The complexes have the general formula *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PR<sub>3</sub>)(NN)] (NN - bipy, Me-bipy, bam, and en ampy, R - Ph and tol) (Series 1), *p, t*-[Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)(tren)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (R - Ph and tol) (series 2) and *cis*-[Ru(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NN)]Cl (NN - bipy, Me-bipy, bam, fen and ampy) (series 3). The compounds were obtained from the precursor *trans, trans, trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(dmf)] (series 1 and 2) and *cis*-[Ru(H)Cl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (series 3). The characterization was performed by NMR techniques 1D - <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H}, nOe, and 2D - COSY, HMQC, HSQC, cyclic voltammetry, vibrational spectroscopy, elemental analysis, X-rays diffraction and molar conductivity. All complexes contain the unit [Ru(CO)(P)(NN)], P - phosphine; NN = diamine or diimine, in this way, it was possible to correlate the properties of each compound with the chemical shifts in the <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR spectra, the binding energies of the CO stretch in the vibrational spectra and the change in catalytic activity of each complex. The <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR spectra showed singlets near 42 ppm for the series 1, 48 ppm for complex series 2, due to the presence of only one phosphorus nucleus in each complex, and 42 ppm for the 3 series, due to the presence of two equivalent phosphorus nuclei. The first series showed values of E<sub>1/2</sub> close to 1.10 V, reversible. The ionic charges for the complex series 2 and 3 were obtained through the molar conductivity analysis. The complex showed a reasonable catalytic activity in reactions of acetophenone hydrogen transfer reduction. The complexes with imine ligands, series 1 and 3 showed conversions close to 80%. The complexes with amine ligands, especially for the series 1, obtained higher conversions in these reactions, reaching 96% for the complex *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(en)] in 4 hours of reaction, indicating that the mechanism of hydrogen transfer via outer sphere is favored in these reactions.

# LISTA DE LIGANTES E ABREVIATURAS

|   |   |   |
|---|---|---|
|    |   |    |
| <b>PPh<sub>3</sub></b>  | <b>Ptol<sub>3</sub></b>   | <b>ampy</b>   |
| trifenilfosfina<br>M.M.: 262,28 g.mol <sup>-1</sup>                                 | tri-p-toluilfosfina<br>M.M.: 304,26 g.mol <sup>-1</sup>                             | 2-aminometil-piridina<br>M.M.: 108,14 g.mol <sup>-1</sup>                             |
|    |  |    |
| <b>bipy</b>   | <b>Me-bipy</b>  | <b>en</b>   |
| 2,2'-bipiridina<br>M.M.: 156,19 g.mol <sup>-1</sup>                                 | 4,4'dimetil-2,2'-bipiridina<br>M.M.: 184,22 g.mol <sup>-1</sup>                     | 1,2-etilenodiamina<br>M.M.: 60,09 g.mol <sup>-1</sup>                                 |
|  |  |  |
| <b>fen</b>  | <b>bam</b>  | <b>tren</b>   |
| 1,10-fenantrolina<br>M.M.: 180,20 g.mol <sup>-1</sup>                               | 2,2'-dipiridilamina<br>M.M.: 171,20 g.mol <sup>-1</sup>                             | N,N-bis(2-aminoetil)etano-<br>1,2-diamina<br>M.M.: 146,23 g.mol <sup>-1</sup>         |

## LISTA DE ABREVIATURAS

RMN – Ressonância Magnética Nuclear.

$\delta$  – Deslocamento químico em ppm.

$^1\text{H}$  - Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  – Ressonância Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$  desacoplado de Hidrogênio.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  - Ressonância Magnética Nuclear de  $^{31}\text{P}$  desacoplado de Hidrogênio.

HMBC – Heteronuclear Multiple Quantum Coherence.

HSQC – Heteronuclear Single Quantum Coherence.

CoSY – Correlation Spectroscopy.

nOe – Nuclear Overhauser Effect.

$^xJ_{y-z}$  – Constante de acoplamento a x ligações entre os átomos y e z.

FTIR – Fourier Transfom Infrared Spectroscopy – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier.

Fc – Ferroceno.

$\nu$  – Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Ar – Argônio – Atmosfera de Argônio.

dcm – Diclorometano.

MeOH – Metanol.

dmf – N,N'-dimetilformamida.

N-N – Ligante bidentado genérico com dois átomos de nitrogênio.

PTBA – Perclorato de tetrabutylamônio.

$E_{1/2}$  – Potencial de meia onda.

TON – Produtividade do catalisador (mols do catalisador / mols do substrato).

Py – piridina.

Terpy- 2,21;6,2"-terpiridina.

TON – Turnover Number (Número de Rotação)

TOF – TON/tempo

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1: Energias de estiramento da ligação CO em pastilha de KBr para os complexos da série <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PR <sub>3</sub> )(N-N)].  | 35 |
| Tabela 2: Valores de estiramento da ligação Ru-Cl para os complexos da série <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PR <sub>3</sub> )(N-N)] em pastilha de Csl.  | 37 |
| Tabela 3: Deslocamentos químicos de RMN <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} para os complexos da série <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PR <sub>3</sub> )(N-N)].  | 38 |
| Tabela 4: Valores de deslocamentos químicos em <sup>1</sup> H RMN para o complexo <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> )(en)].  | 45 |
| Tabela 5: Dados de RMN <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} para os complexos <i>cis</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> )(NN)].  | 46 |
| Tabela 6: Dados cristalográficos e de refinamento para o complexo <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> )(bam)].   | 51 |
| Tabela 6: Valores de distância de ligação para o complexo <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> )(bam)] obtidos por cristalografia de raios X monocristal.   | 53 |
| Tabela 7: Ângulos de ligação selecionados para o complexo <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> )(bam)].   | 53 |
| Tabela 9: Dados de voltametria cíclica para os complexos da série <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PR <sub>3</sub> )(N-N)].  | 54 |
| Tabela 10: Deslocamentos químicos de RMN <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} para os complexos da série [Ru(CO)(PR <sub>3</sub> )(tren)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> em acetona- <i>d</i> <sub>6</sub> .  | 59 |
| Tabela 11: Valores da energia do estiramento CO nos complexos de fórmula [Ru(CO)(PR <sub>3</sub> )(tren)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> em pastilha de KBr.  | 60 |
| Tabela 12: Valores aproximados para números de onda das ligações CO e Ru-H nos complexos da série <i>cis</i> -[Ru(H)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (N-N)]Cl em pastilha de KBr.   | 61 |
| Tabela 13: Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento no RMN <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} e <sup>1</sup> H para os complexos de fórmula <i>cis</i> -[Ru(H)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NN)]Cl.   | 63 |
| Tabela 14: Valores de condutividade molar para os complexos de fórmula <i>cis</i> -[Ru(H)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (N-N)]Cl.   | 67 |
| Tabela 15: Reações de transferência de hidrogênio para os complexos de fórmula <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> )(N-N)].  | 68 |
| Tabela 16: Reações de transferência de hidrogênio para os complexos de fórmula <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> )(N-N)], <i>t,t,t</i> -[Ru(CO)(tren)(PR <sub>3</sub> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> e <i>cis-cis</i> -[Ru(H)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (N-N)]. | 69 |
| Tabela 17: Reações de transferência de hidrogênio hidrogênio para os complexos de fórmula <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> )(N-N)].   | 70 |
| Tabela 18: Reações de transferência de hidrogênio.  | 71 |

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1. (a) Estrutura genérica de um ligante tripodal, X pode ser igual a Y; (b) Uma das estruturas do ligante tren coordenado. ....   | 2  |
| Figura 2. Dois pontos não-equivalentes em um complexo octaédrico contendo o ligante tren.....  | 3  |
| Figura 3: Estruturas dos ligantes piridina (py); 2,2'-bipiridina (bipy); 2,2':6',2''-terpiridina (terpy). ....   | 3  |
| Figura 4: Reações e potenciais de redução do CO <sub>2</sub> em pH=7.....  | 7  |
| Figura 5: Representação qualitativa dos orbitais de uma fosfina PR <sub>3</sub> .....  | 8  |
| Figura 6: Interação de um complexo contendo carbonilo e fosfina. ....  | 9  |
| Figura 7: Ângulo de Tolman formado entre a ligação metal-PR <sub>3</sub> , com distância de 2,28 Å do centro metálico. ....  | 9  |
| Figura 8: Exemplos de bifosfinas quirais. ....   | 11 |
| Figura 9: Orientação do substrato (cetona) em um complexo [Ru(H) <sub>2</sub> (binap)(diamina)]. [5].....  | 12 |
| Figura 10: Mecanismo de hidrogenação utilizando o complexo [Ru(H) <sub>2</sub> (binap)(diamina)]......   | 12 |
| Figura 11: Estrutura de R e S-QUINAP, exemplos de ligantes P-N quirais. ....   | 13 |
| Figura 12: Estruturas estudadas por Sharmin e seus colaboradores[53].....  | 14 |
| Figura 13: Esquema geral de uma reação de redução de cetona catalisada por um complexo de rutênio. ....  | 15 |
| Figura 14: Adição oxidativa (esquerda) e clivagem heterolítica (direita) da ligação M-H <sub>2</sub> para a formação de um complexo metal-hidreto e uma base protonada. ....   | 17 |
| Figura 15: Complexos de fórmula [RuCl <sub>2</sub> (amina)(fosfina) <sub>2</sub> ] e [RuCl(X)(amina)(fosfina) <sub>2</sub> ]: Esquerda: Pré-catalisador coordenado a dois haletos; Centro e direita: catalisador formado com a unidade metal-hidreto. .... | 18 |
| Figura 16: (I) - Mecanismo de transferência do hidreto em uma reação de hidrogenação por esfera interna. (IL) - Usando um ligante auxiliar com um átomo eletrofílico para ativar a ligação C=Q[5]. ....  | 18 |
| Figura 17: (O). Mecanismo de transferência do hidreto em uma reação de hidrogenação por esfera externa. (OL). Usando um ligante auxiliar com um átomo eletrofílico para ativar a ligação C=Q. ....   | 19 |
| Figura 18: (a) ativação do carbono da ligação C=O pelo complexo metal-hidreto em um mecanismo de esfera interna, dificultada pela geometria do complexo. (b) ativação da ligação C=O facilitada pela interação que o ligante L-H causa no oxigênio.....    | 20 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 19: Fluxograma dos complexos sintetizados.....   | 32 |
| Figura 20: Espectro vibracional para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{ampy})]$ .....   | 36 |
| Figura 21: Espectro vibracional na região de 400 a 200 $\text{cm}^{-1}$ para o complexo <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{bipy})]$ . ....   | 37 |
| Figura 22: Espectro de RMN $^1\text{H}$ para o complexo <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{bipy})]$ em $\text{CDCl}_3$ .....   | 40 |
| Figura 23: Atribuição dos deslocamentos químicos do composto <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{bipy})]$ através de RMN 2D: Experimento COSY. ....   | 41 |
| Figura 24: Atribuição dos deslocamentos químicos dos carbonos do complexo <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{bipy})]$ através de RMN 2D : HMBC e HSQC.....   | 41 |
| Figura 25: Conectividade de acoplamentos através de 2 ou 3 ligações através do espectro de HMBC $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$ para o complexo <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{bipy})]$ . ....  | 42 |
| Figura 26: Espectro de nOe RMN para o complexo <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{bipy})]$ em $\text{CDCl}_3$ . ....  | 43 |
| Figura 27: Atribuição dos hidrogênios para o complexo <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{ampy})]$ . ....   | 44 |
| Figura 28: HMBC $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$ do complexo <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{Ptol}_3)(\text{ampy})]$ . ....   | 44 |
| Figura 30: Espectro de RMN $^1\text{H}$ para o composto <i>cis,trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{bipy})]$ . ....   | 46 |
| Figura 31: Espectro de HMQC para o complexo <i>cis,trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{bipy})]$ em $\text{CDCl}_3$ . ....  | 47 |
| Figura 32: Esquema de formação dos complexos <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{NN})]$ . ....  | 48 |
| Figura 33: Estruturas de raios X para os complexos: A: <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{bam})]$ ; B: <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{bipy})]$ ; C: <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{Ptol}_3)(\text{ampy})]$ ; D: <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{Ptol}_3)(\text{bipy})]$ . .... | 50 |
| Figura 34: Voltamograma cíclico para o composto <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{bipy})]$ , o processo em 0,500 V é referente ao par $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ . ....  | 56 |
| Figura 35: Espectro de RMN $^1\text{H}$ para o complexo <i>p,t</i> - $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{tren})](\text{PF}_6)_2$ em acetona- <i>d</i> 6, a 283K. ....  | 57 |
| Figura 36: Espectro de RMN HMQC em acetona- <i>d</i> 6 para o complexo $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{tren})](\text{PF}_6)_2$ . ....  | 58 |
| Figura 37: Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ em acetona- <i>d</i> 6 para os complexos de fórmula $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{P})(\text{tren})](\text{PF}_6)_2$ . A: complexo com $\text{Ptol}_3$ ; B: complexo com $\text{PPh}_3$ . ....   | 59 |
| Figura 38: Espectro vibracional para o complexo <i>p,t</i> - $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{tren})](\text{PF}_6)_2$ em pastilha de KBr. ....  | 60 |
| Figura 39: Espectro vibracional para o complexo <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{bipy})]\text{Cl}$ em pastilha de KBr. ....  | 62 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 40: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (esquerda) e a faixa do hidreto no RMN $^1\text{H}$ (direita) em acetonitrila- $d_3$ para o complexo <i>cis</i> - $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{Me-bipy})]\text{Cl}$ . ....            | 63 |
| Figura 41: Espectro de HMBC 400 MHz $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$ do complexo <i>cis</i> - $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{Me-bipy})]\text{Cl}$ em acetonitrila- $d_3$ . ....  | 64 |
| Figura 42: Possíveis estruturas para os complexos de fórmula $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{NN})]\text{Cl}$ . ....  | 64 |
| Figura 43: (A) Atribuição dos hidrogênios para o complexo $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{Me-bipy})]\text{Cl}$ em acetonitrila- $d_3$ ; (B) Correlações entre os hidrogênios da molécula realizada por nOe em acetonitrila- $d_3$ . .... | 65 |
| Figura 44: Estruturas de complexos de fórmula $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{N-N})]^+$ . ....   | 66 |
| Figura 45: Esquema de uma reação de redução de cetona catalisada por um complexo de rutênio. ....   | 68 |

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Rutênio

O rutênio apresenta grande versatilidade e, assim, pode gerar um grande número de compostos, por apresentar uma grande variação nos estados de oxidação, com configuração eletrônica  $[\text{Kr}]4d^7,5s^1$ , podendo variar de 2- (em  $[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{2-}$ ) até 8+ (em  $\text{RuO}_4$ ), sendo os estados de oxidação 2+ e 3+ os mais importantes. A abundância relativa desse metal é de 0.0001 ppm na crosta terrestre, sendo encontrado na África do Sul, Canadá e Rússia [1].

Suas propriedades físicas envolvem a alta densidade do metal, de  $12,45 \text{ g.cm}^{-3}$  e os altos valores de ponto de fusão e ebulição:  $3210^\circ\text{C}$  e  $3900^\circ$ , respectivamente. O metal não apresenta solubilidade em ácidos, com exceção de água-régia [1].

O metal tem sido utilizado na indústria eletrônica, para a fabricação de resistores, como suporte em eletrodos, na catálise e recentemente como fármaco inorgânico em diversas aplicações [2].

Comercialmente, é encontrado na forma de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , particularmente muito solúvel em água, metanol e etanol, sendo o principal precursor para a síntese de vários complexos. Existem cinco principais grupos de ligantes que constituem os complexos: carbonilo, fosfinas terciárias, ciclopentadienilas, arenos, ligantes NN doadores, dienos, e carbenos [3].

O valor comercial e as diversas geometrias e configurações eletrônicas possíveis destacam o potencial catalítico do rutênio frente a outros metais, como o paládio e ródio. Os estados de oxidação baixos 0, II e III são os mais explorados, e suas geometrias nestes casos são a bipirâmide trigonal (0 e II) e octaédrica (II e III) [1].

Um dos campos no qual existe um grande interesse envolvendo o rutênio é a catálise homogênea. Ultimamente, a importância do rutênio na catálise pode ser considerada igual ao do paládio, ou até maior, principalmente pela aplicação dos compostos em escala industrial, como em indústrias de química fina, alimentícia, perfumaria e farmacêutica [3].

### 1.2. Aminas em complexos

A basicidade das aminas faz com que estes ligantes possuam como característica a forte doação  $\sigma$  para o metal, atuando de forma a aumentar a densidade eletrônica no metal através da ligação formada. Estes ligantes não



possuem orbitais  $\pi$  para a retroligação com o metal, mas podem formar anéis quelatos com o metal, como no caso do ligante etilenodiamina, que aumenta a estabilização da ligação.

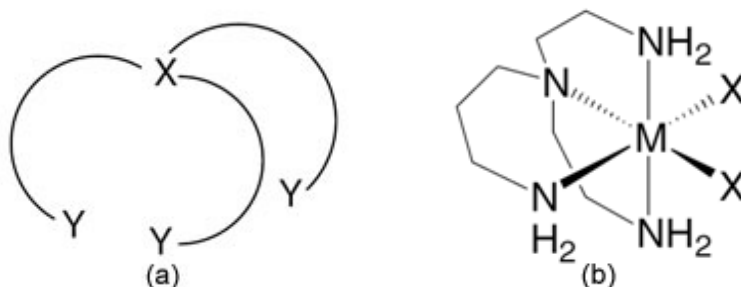
Com a publicação de vários artigos pelo pesquisador R. Noyori, houve uma expansão no uso de complexos com aminas na catálise, principalmente aminas contendo a unidade N-H, para atuar nos mecanismos de catálise bifuncional metal-ligante [4, 5].

Recentemente, espécies com fórmula geral  $[\text{RuCl}_2(\text{PP})(\text{diamina})]$  têm sido relatadas em publicações que analisam as variações na atividade do catalisador frente à mudança nas propriedades das diaminas e bifosfinas.

A alteração dos substituintes do anel N-N e P-P e a utilização de ligantes quirais, que possam direcionar o substrato, podem influenciar o rendimento e a enantiosseletividade da reação [5].

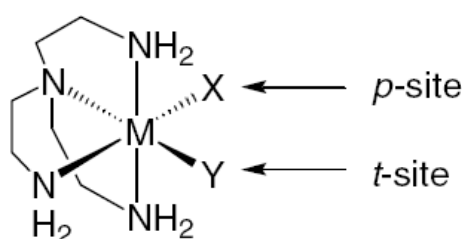
Ligantes como a 2-aminometil-piridina (ampy), que possui como átomos doadores um nitrogênio amínico e outro imínico, podem atuar em mecanismos que necessitam da presença de uma unidade N-H. É relatado uma boa atividade catalítica utilizando este ligante, com valores observados de *Turnover Frequency* (TOF) maiores que complexos análogos com o ligante etilenodiamina,  $60.000\text{h}^{-1}$  e  $2.800\text{h}^{-1}$ , respectivamente, para complexos de fórmula  $[\text{RuCl}(\text{CO})[(2\text{-CH}_2,6\text{-Me-C}_6\text{H}_6)\text{PPh}_2](\text{NN})]$ . Para o complexo quiral  $[\text{RuCl}_2(\text{R,R-2,2-dimetil-2,2-difenilfosfina-pentano})(\text{ampy})]$ , o valor de TOF observado foi de  $300.000\text{ h}^{-1}$  (96% de conversão com 85% de excesso enantiomérico da configuração S em 1 minuto) na redução da acetofenona [6, 7].

Ligantes tripodais contêm 4 átomos que podem se coordenar ao metal, sua estrutura geral está representado na Figura 1. Estes ligantes tem sido estudados nos últimos 20 anos, podendo ser encontrados cerca de 54 ligantes desta classe. O ligante tren, o primeiro ligante tripodal tetraamina desenvolvido (1986) é um dos mais conhecidos na literatura [8].



**Figura 1. (a) Estrutura genérica de um ligante tripodal, X pode ser igual a Y; (b) Uma das estruturas do ligante tren coordenado.**

O ligante tren pode ser encontrado em vários modos de coordenação, de monocoordenado a tetracoordenado, e também fazendo pontes entre vários metais, como no composto  $[\text{Cd}_7(\text{tren})_{12}]$ . Como um dos pontos de coordenação não é equivalente aos outros três, assim isômeros podem ser formados, dependendo dos ligantes que estão em *trans* ao nitrogênio terciário ou o  $-\text{NH}_2$  [8]. Essa inequivalência pode afetar as propriedades dos complexos, como em  $p\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tren})(\text{NH}_3)\text{Cl}]^+$ , de cor vermelha, e  $t\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tren})(\text{NH}_3)\text{Cl}]^+$ , de coloração roxa. Buckingham e Clark [9] realizaram um estudo de troca de ligantes através de RMN  $^{17}\text{O}$ . O estudo mostrou as diferenças nos deslocamentos químicos das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  coordenadas em cada um dos dois sítios de coordenação, *p* e *t* [8, 10] (Figura 2).

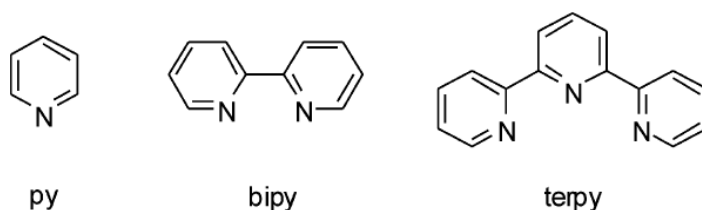


**Figura 2.** Dois pontos não-equivalentes em um complexo octaédrico contendo o ligante tren.

### 1.3. Iminas

As iminas são ligantes contendo a unidade  $-\text{C}=\text{N}-$ , no qual o nitrogênio possui hibridização  $\text{sp}^2$ . Uma classe especial e muito importante de iminas são os ligantes N-heterocíclicos, que contêm pelo menos um átomo de nitrogênio ligado em um anel conjugado.

A piridina é um exemplo de ligante imina monodentado, sua estrutura é um anel aromático de seis membros, contendo um átomo de nitrogênio em sua estrutura. Ao interligar estes anéis nas posições 2 e/ou 6, formam-se variações como a bipyridina e a terpiridina, mostradas na Figura 3.



**Figura 3:** Estruturas dos ligantes piridina (py); 2,2'-bipiridina (bipy); 2,2':6',2''-terpiridina (terpy).

A presença do par de elétrons no heteroátomo do anel permite que estes ligantes sejam adequados para realizarem uma ligação  $\sigma$ . A basicidade destes ligantes, assim como nas aminas, favorece a estabilização do centro metálico.

As iminas, especialmente as piridinas, são adequadas à retroligação por possuírem orbitais  $\pi^*$  vazios capazes de realizar a interação com o metal e estabilizando íons metálicos em estado de oxidação baixo, além de um par de elétrons capaz de formar ligações sigma fortes.

A combinação das propriedades eletroquímicas, fotoquímicas e estabilidade química dos complexos bipyridínicos de rutênio faz com que seu uso seja amplo, como por exemplo em sensores, em sistemas de conversão de energia, modificação de eletrodos, em sistemas de transferência de elétrons, em sistemas biológicos e como catalisadores [11].

Dentre as diiminas, que são ligantes contendo dois nitrogênios imínicos, a 2,2'-bipiridina é o ligante mais estudado. Diversas vantagens deste ligante são apresentadas frente a outros ligantes comuns, como fosfinas, ciclopentadienilas e alquilas: alta estabilidade em meio aquoso e oxigênio atmosférico e simplicidade na síntese dos complexos [12]. Nos últimos trinta anos [13], tem sido relatados complexos utilizando a bipiridina com praticamente todos os metais de transição. Devido à rotação da 2,2'-bipiridina, a sua estrutura permite apenas um modo de coordenação, formando um anel quelato de 5 membros muito estável até mesmo com metais que possuem uma alta labilidade [14].

A alteração dos substituintes nos anéis bipyridínicos e de suas respectivas posições pode proporcionar alterações nas propriedades dos complexos. A investigação destas modificações frente à caracterização e aplicação dos complexos em catálise pode ser realizada adicionando substituintes retiradores ou injetores de densidade eletrônica no anel aromático, e o efeito das propriedades pode ser analisado por técnicas como RMN, voltametria cíclica, espectroscopia vibracional, entre outras [15]. Por exemplo, a adição de uma metila na posição 6 dos anéis bipyridínicos aumenta a solubilidade dos complexos em meio orgânico. Por outro lado, o complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{Me-bipy})]$  não apresenta uma grande variação na energia do estiramento do CO no espectro vibracional, comparado ao seu análogo  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{bipy})]$  [15]. Outro exemplo, na redução de cetonas com o complexo  $[\text{Ru}(2,6\text{-Bis}[1\text{-(4-fluor-fenilimino)etil]piridina})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2]$ , fluoretos em posição *para* no anel piridínico mostraram uma atividade catalítica maior do que o complexo contendo o ligante sem o flúor como substituinte, e a substituição por metoxilas em posição *orto* no anel apresentou uma atividade menor na redução das cetonas [16].

Além da utilização na redução de cetonas, complexos contendo bipyridinas são descritos como catalisadores para a redução de dióxido de carbono, e possuem propriedades eletrocatalíticas e fotocatalíticas bem descritas (Figura 4) [17].

Complexos de rutênio contendo iminas e carbonilos, por exemplo  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{bipy})]$  e  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bipy})(\text{COOCH}_3)_2]$ , têm sido estudados quanto às suas propriedades fotoquímicas e químicas [18]. Nestes casos, tem sido relatado o estudo dos complexos e das propriedades fotoquímicas e catalíticas na redução do  $\text{CO}_2$ , não sendo relatados estudos referentes à redução de ligações polares, como  $\text{C}=\text{O}$  e  $\text{C}=\text{N}$ .

Assim como as fosfinas, esta classe também tem gerado um grande interesse na síntese de ligantes quirais para aplicação em catálise assimétrica. A quiralidade nestes ligantes, como em 2,2'-bipyridina, 1,10'-fenantrolina e 2,2',6',2''-terpiridina, é baseada na modificação de diferentes substituintes nas posições 2, 4 e 6 dos anéis, modificando a simetria do grupo de ponto do ligante de  $\text{C}_2$  para  $\text{C}_1$ . Existem várias modificações quirais nestes ligantes, utilizando oxazolinas, alquilas, fosfinas, éteres, amidas e outros radicais [12,19].

#### 1.4. Monóxido de Carbono

O monóxido de carbono é um dos ligantes mais comuns na química de organometálicos, seja em complexos homolépticos, ou em complexos heterolépticos. É considerado um dos ligantes que mais teve impacto na química de organometálicos e nos processos industriais [20].

O monóxido de carbono possui várias características interessantes: possui o orbital HOMO de alta energia, capaz de realizar uma ligação  $\sigma$  com um orbital adequado do centro metálico, orbitais LUMO, com simetria  $\pi^*$  capazes de realizar a retroligação, ou seja, receber elétrons de um orbital  $d$  preenchido do metal. Esse sinergismo, que ocorre entre o metal e o monóxido de carbono, faz com que a ligação M-CO seja muito forte [21].

O monóxido de carbono possui estiramento característico na região do infravermelho ( $2143 \text{ cm}^{-1}$ ) [22] para a molécula em fase gasosa. É possível, então, acompanhar as mudanças de energia do estiramento CO de acordo com cada ambiente químico encontrado nos complexos e, conseqüentemente, obter informações sobre a força da ligação M-CO. Uma interação maior entre o metal e o monóxido de carbono irá causar uma maior densidade eletrônica nos orbitais  $\pi^*$  do monóxido de carbono, que diminuirá a ordem de ligação (aumento do comprimento da ligação C-O), diminuindo a energia do estiramento [23].

Compostos metal-carbonilo têm sua atividade catalítica em redução de cetonas relatada [5]. Para alguns casos a atividade é considerada baixa, como a espécie  $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ , que exigem a aplicação de pressão e temperaturas altas nas reações hidrogenação para atingir resultados melhores[5]. Porém, existem complexos carbonílicos, de fórmula  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2(\text{P-P})]$ ,  $\text{P-P}$  = bis(2-difenilfosfinafenil)éter, que apresentam valores satisfatórios para redução de cetonas, e valores altos em redução de aldeídos, cerca de oito vezes maior que a taxa de redução para as cetonas[24]. Cheng e colaboradores[25] obtiveram conversões da acetofenona para o álcool em rendimentos que chegam a 98% de conversão em 6 horas utilizando um complexo dicarbonílico de rutênio com um ligante carbeno N-heterocíclico,  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{bis-imidazol})]$ .

Fogg e colaboradores [26] realizaram reduções da acetofenona com uma série de complexos a partir do precursor  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{dcypb})]_2$ . A redução teve rendimentos de 99% e 100%, empregando 8 atm de  $\text{H}_2$  em um tempo de 18h a  $35^\circ\text{C}$ . Em condições de pressão mais brandas, 1 atm, também foi observado uma conversão significativa: 95% de conversão em 24h de reação a  $60^\circ\text{C}$  [26].

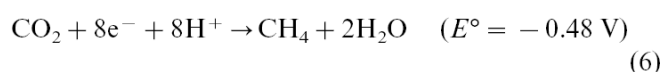
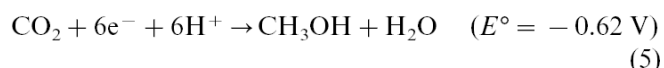
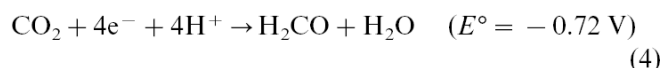
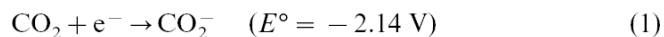
Baratta [27] encontrou uma alta atividade catalítica para complexos carbonílicos de rutênio contendo ligantes bidentados P-C e ampy, como em  $[\text{RuCl}(\text{CO})(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{PPh}_2)(\text{ampy})]$ . Obteve-se 98% de redução em 5 minutos com TOF de  $60000\text{ h}^{-1}$ , utilizando condições de transferência de hidrogênio:  $82^\circ\text{C}$ , base e isopropanol.

Apesar de em alguns casos as condições de reação serem mais drásticas, os complexos metal-carbonilo possuem boa atividade catalítica, especialmente quando associados a ligantes fosfinas e iminas.

Com os efeitos do aquecimento global devido às altas concentrações de  $\text{CO}_2$  na atmosfera, alguns grupos de pesquisa desenvolvem fotocatalisadores para a redução do dióxido de carbono baseados em complexos que contêm ligantes bipyridínicos. Devido à alta estabilidade do gás, são altos os potenciais de redução necessários para a ativação eletroquímica do  $\text{CO}_2$  ( $E^0 = -2,14\text{ V}$ ), e quando ocorre a redução com somente um elétron, a espécie radicalar formada é instável.

Com isso torna-se necessária a aplicação de transferências multieletrônicas para a redução do  $\text{CO}_2$ , como na redução do gás para a formação de  $\text{CO(g)}$  (utilizando 2 elétrons) e ácido fórmico. As vantagens dos processos multieletrônicos são os potenciais utilizados, cerca de 1,3 V menor em relação ao processo de redução com 1 elétron [28], as reações de redução estão ilustradas na Figura 4. Sistemas já desenvolvidos para esta aplicação são baseados na misturas dos complexos  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$  e  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$ , porém, eles não apresentam uma boa seletividade,

sendo que o primeiro é o fotosensibilizador e o segundo, o catalisador. Takeda e Ishitani [29] relataram o uso de complexos bipyridínicos, fosfinicos e carbonílicos de rênio(I) que são fotocatalisadores, e independem do uso de fotosensibilizadores e catalisadores auxiliares para a ativação.



**Figura 4: Reações e potenciais de redução do CO<sub>2</sub> em pH=7.**

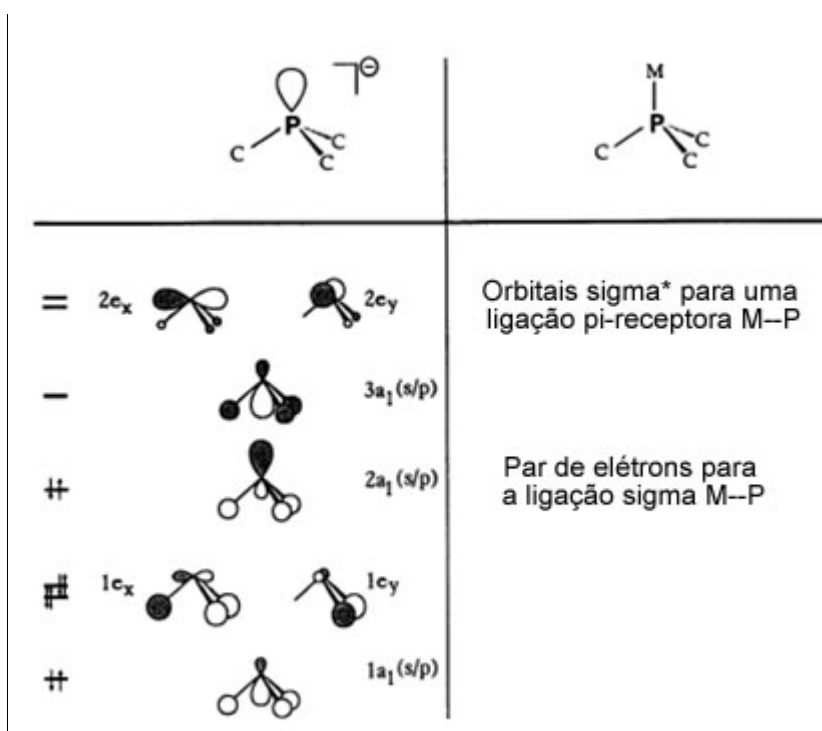
As reações com o CO<sub>2</sub>(g) também são estudadas em função dos produtos da redução, por causa do potencial energético, por exemplo, metano, metanol e etanol. Processos eletrolíticos em meio aquoso com eletrodos de Cu produzem metanol, etanol e etileno [30]. Complexos carbonílicos e bipyridínicos de fórmula [Ru(bipy)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> e [Ru(bipy)(trpy)(CO)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> possuem a atividade na redução multieletrônica do CO<sub>2</sub> [31]. Para que ocorra a redução do CO<sub>2</sub> é preciso que os potenciais de redução dos complexos ocorram em regiões mais negativas de potenciais eletroquímicos (*E* vs. SCE) [28].

### 1.5. Fosfinas

Na química de coordenação e organometálicos, as fosfinas são os ligantes mais comumente presentes nas estruturas, principalmente devido à sua capacidade de permitir a análise, reatividade e estabilidade de muitos complexos. Nesta classe, os ligantes monodentados mais utilizados são a PR<sub>3</sub> e P(OR)<sub>3</sub> [32]. A representação dos orbitais de ligantes PR<sub>3</sub> é apresentada na Figura 5.

O estudo de fosfinas bidentadas envolve ligantes quirais ou aquirais, encontrados na forma de Ph<sub>2</sub>P-R-PPh<sub>2</sub> (R = Et, Prop, But e cadeias quirais). O estudo de ligantes mistos de fósforo e oxigênio ou nitrogênio, conhecidos como híbridos, tiveram recentemente um grande destaque e possuem um grande potencial a ser explorado [33].

As fosfinas se coordenam ao metal através da combinação de dois fatores: o par de elétrons disponível no fósforo capaz de realizar a ligação  $\sigma$ , e a habilidade sinérgica de receber elétrons do metal através da retroligação  $\pi$ , utilizando orbitais  $3d$  e  $\sigma^*$  vazios, lembrando muito a forma de ligação do CO [34]. Por ser uma base mole, sua coordenação em metais de transição do bloco  $d$  em baixo estado de oxidação gera uma estabilização dos complexos [35]. Um dos grandes destaques desta classe é a possibilidade de variar o radical  $R$  ligado às fosfinas, modificando suas propriedades químicas, ao contrário de ligantes como CO, NO, entre outros, que possuem características fixas [36].



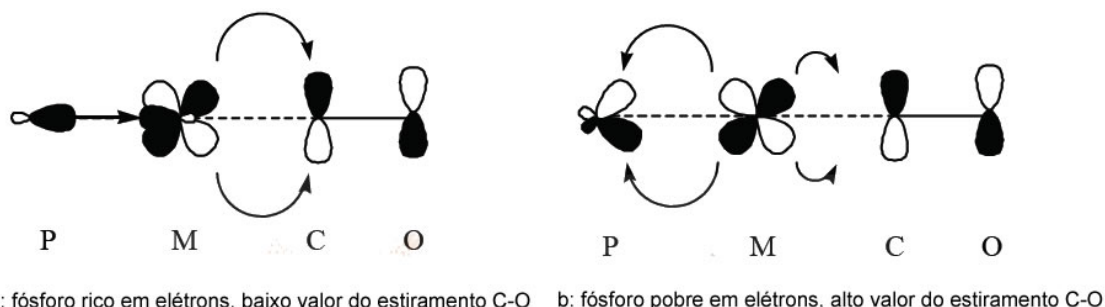
**Figura 5: Representação qualitativa dos orbitais de uma fosfina  $PR_3$ .**

A posição dos substituintes ligados às fosfinas é considerada um dos fatores dominantes nas propriedades da ligação com o metal. A variação dos radicais pode acarretar dois fatores: estérico e eletrônico, modificando as propriedades na ligação com o metal.

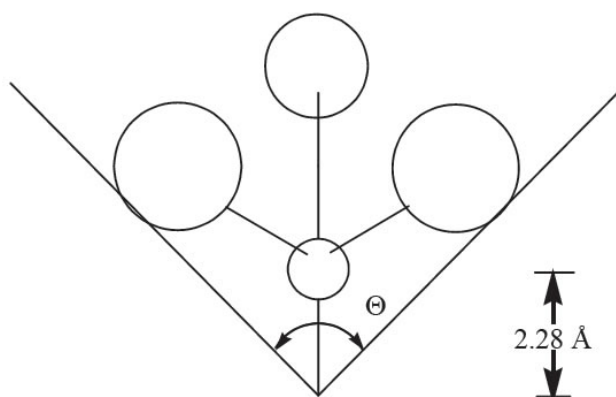
A ligação formada entre o átomo de fósforo e os radicais  $R$ , como em  $PR_3$  ( $R = \text{Me}$  ou  $\text{H}$ ) apresenta um ângulo de ligação conhecido como ângulo de cone de Tolman [37] e através destes ângulos é possível prever o efeito que a substituição das fosfinas causa nas energias da ligação do CO.

O aumento dos ângulos entre os substituintes pode diminuir o caráter  $s$  da ligação  $\sigma$ , e o aumento da eletronegatividade dos substituintes pode gerar variações nas distâncias e ângulos das ligações (Figura 7). Por exemplo, as energias da ligação CO aumentam conforme radicais mais eletronegativos são inseridos nas fosfinas no

complexo  $\text{Ni(CO)}_3\text{L}$  (L= fosfina) ( $\text{PMe}_3$  ( $1982\text{ cm}^{-1}$ ) <  $\text{PPh}_3$  ( $1990\text{ cm}^{-1}$ ) <  $\text{P(OEt)}_3$  ( $1996\text{ cm}^{-1}$ ) <  $\text{PPhCl}_2$  ( $2016\text{ cm}^{-1}$ ). Os valores indicam que a eletronegatividade induzida no átomo de fósforo tende a retirar uma maior densidade eletrônica do metal, enfraquecendo a retroligação metal-carbonilo e, por sua vez, diminuindo o comprimento da ligação CO [38] (Figura 6). A presença de grupos que injetam densidade eletrônica no centro metálico mostra uma relação inversa, e o estiramento tende a diminuir. O estudo destas fosfinas ofereceu um grande entendimento sobre a influência *trans* que as diversas fosfinas podem causar [39].



**Figura 6: Interação de um complexo contendo carbonilo e fosfina.**



**Figura 7: Ângulo de Tolman formado entre a ligação metal- $\text{PR}_3$ , com distância de 2,28 Å do centro metálico.**

Uma grande vantagem dos ligantes fosfínicos em relação a outros ligantes é a utilização da técnica de ressonância magnética nuclear. O isótopo  $^{31}\text{P}$ ,  $\text{spin}=\frac{1}{2}$ , de abundância relativa de 100% e a ampla faixa de deslocamentos químicos, destacou o fósforo nesta técnica, se tornando uma ferramenta eficaz na determinação estrutural dos compostos e na análise de rotina [26].

De forma geral, os complexos contêm poucos átomos de fósforo, conseqüentemente os espectros são relativamente mais simples que os espectros de



$^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . O acoplamento com outros átomos de fósforos não equivalentes presentes na estrutura desdobra o sinal, e informações como valores de deslocamentos químicos, multiplicidade e constantes de acoplamento são úteis na caracterização estrutural. Outra vantagem que a técnica fornece é a correlação heteronuclear  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  obtida através dos experimentos em HMQC, que fornece os acoplamentos dos núcleos de hidrogênio com os de fósforo à longa distância [40].

A eletronegatividade dos substituintes e os ângulos de cone presentes no fósforo são fatores que influenciam nos deslocamentos químicos e constantes de acoplamento no espectro de RMN  $^{31}\text{P}$ . Por exemplo, em um ligante com o fósforo ligado a átomos pouco volumosos, como em  $\text{PH}_3$ , o valor é de  $\theta=87^\circ$  e  $\delta(^{31}\text{P})= 240$  ppm, enquanto em  $\text{PPh}_3$  o valor é de  $\theta=145^\circ$  e  $\delta(^{31}\text{P})=6$  ppm[41]. Em relação à eletronegatividade, fosfitos (ex.  $\text{POMe}_3$ ) têm deslocamentos químicos maiores que fosfinas (ex.  $\text{PMe}_3$ ). O átomo eletronegativo retira densidade eletrônica e desblinda o núcleo de fósforo, aumentando seu deslocamento químico[42].

As fosfinas também podem influenciar o deslocamento químico de ligantes em *trans* posicionados, no espectro de RMN  $^1\text{H}$ . Por exemplo, a mudança no ângulo cone de Tolman e na eletronegatividade de fosfinas *trans* a um hidreto geram mudanças nos deslocamentos químicos, como nos complexos de fórmula *trans*- $[\text{Ru}(\text{dppe})_2(\text{H})(\text{L})][\text{BF}_4]$ . Os valores dos ângulos de cone e deslocamentos químicos encontrados para a ligação Ru-H em relação aos ligantes L são: L =  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ,  $\theta = 107^\circ$ ,  $\delta = -9,27$  ppm ;  $\text{P}(\text{OEt})_3$ ,  $\theta = 109^\circ$   $\delta = -9,63$  ppm;  $\text{PMe}_3$ ,  $\theta = 118^\circ$   $\delta = -10,81$  ppm;  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ,  $\theta = 122^\circ$ ,  $\delta = -11,86$  ppm e  $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ,  $\theta = 130^\circ$   $\delta = -11,07$  ppm [43]. Quanto maior o ângulo de cone e a eletronegatividade da fosfina, maior é o deslocamento químico observado para o hidreto, devido a menor densidade eletrônica no ambiente do núcleo de  $^1\text{H}$ , proporcionado pela retirada de elétrons por retroligação. O aumento do ângulo tem um efeito inverso: a ligação metal-fósforo torna-se mais fraca, com isso a ligação metal-hidreto fica menos afetada pela fosfina em *trans*, são observados então os sinais com deslocamentos químicos mais negativos [43].

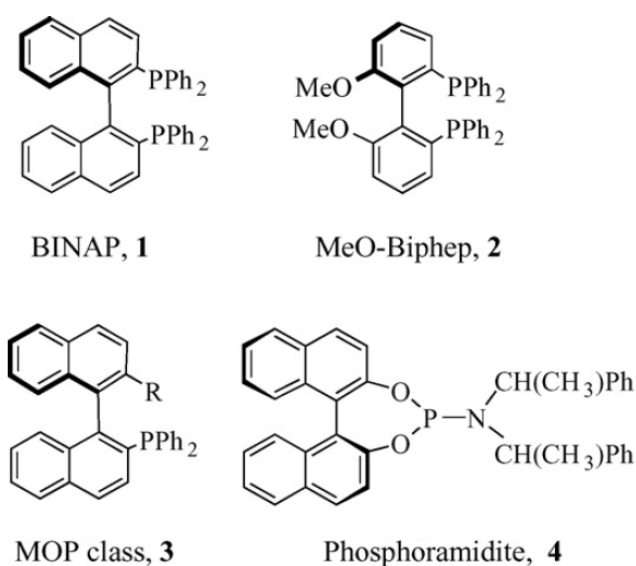
A labilidade das fosfinas também tem relação com o ângulo: com ângulos maiores e ligações mais fracas, a saída de uma fosfina pode ser favorecida em relação a outras com ângulos menores [42].

Os valores de deslocamentos químicos para as fosfinas coordenadas também vão depender do metal que está sendo utilizado, devido a fatores da interação que cada metal terá com as fosfinas, porém, em bifosfinas os valores dependem também do tamanho do anel quelato formado [41].

A principal aplicação de compostos que contêm fosfinas está relacionada à catálise homogênea, e recentemente, os estudos de bifosfinas quirais têm aumentado

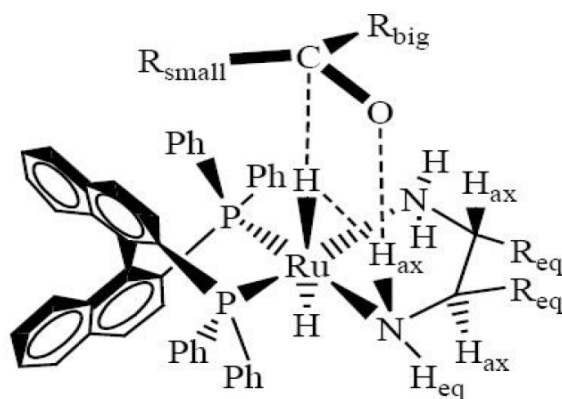
de forma significativa, devido à enantiosseletividade que estas fosfinas podem induzir em reações catalíticas [44 - 46].

Variando as propriedades das bifosfinas, é possível induzir uma enantiosseletividade na reação de catálise devido a fatores estéreos que os ligantes podem causar. Um grande avanço nesta química foi relatado especialmente com fosfinas que possuem um eixo de simetria  $C_2$ , como a BINAP, entre outras fosfinas [5], representadas na Figura 8.

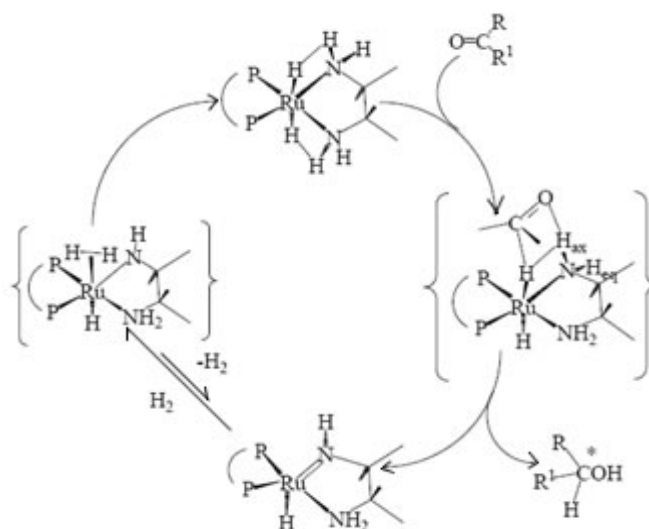


**Figura 8: Exemplos de bifosfinas quirais.**

O impedimento estéreo das fosfinas quirais é uma das chaves para obter um alto excesso enantiomérico nas reações de catálise. Quando o substrato se aproxima do catalisador, a fosfina direciona o substrato. Em uma cetona  $\text{R}-\text{CO}-\text{R}'$ , pode ocorrer uma aproximação preferencial do grupo  $\text{R}$  ou  $\text{R}'$  de menor volume, ou de maior afinidade pela fosfina. Essa aproximação faz com que ocorra transferência do hidreto somente um lado do substrato, podendo gerar um enantiômero  $R$  ou  $S$  do álcool. Em catalisadores que não possuem fosfinas quirais, os resultados da redução de cetonas apresentam uma mistura racêmica do álcool formado. A orientação do substrato e o mecanismo envolvido estão ilustrados nas Figuras 9 e 10.



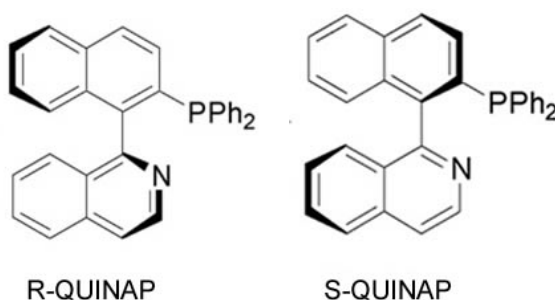
**Figura 9: Orientação do substrato (cetona) em um complexo  $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{binap})(\text{diamina})]$ .** [5]



**Figura 10: Mecanismo de hidrogenação utilizando o complexo  $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{binap})(\text{diamina})]$**  [5].

Recentemente um novo foco está voltado para ligantes bidentados hemilábeis com quiralidade, de forma P-N, com estruturas muito semelhantes à BINAP (Figura 11), porém utilizando uma unidade piridinica como segundo ponto de coordenação [47].

A utilização de hemilabeis quirais tem como foco o mesmo conceito do uso de fosfinas quirais: modelar espacialmente a estrutura dos complexos para induzir uma enantiosseletividade, porém, neste caso utilizando as propriedades eletrônicas assimétricas da coordenação através de dois átomos diferentes [48].



**Figura 11: Estrutura de R e S-QUINAP, exemplos de ligantes P-N quirais.**

## 1.6. Hidretos

Os hidretos de metais de transição correspondem a uma classe muito estudada na química de coordenação, e importantes por serem as espécies intermediárias em reações de redução. Além disso, os complexos metal-hidreto são descritos como intermediários das reações catalíticas, e em muitos casos a catálise depende da formação desta espécie.

Recentemente, há relatos na literatura de complexos que unem as propriedades dos hidretos, carbonilos e fosfinas, em trabalhos que caracterizam bem as propriedades eletrônicas e cristalográficas dos compostos [49 - 51].

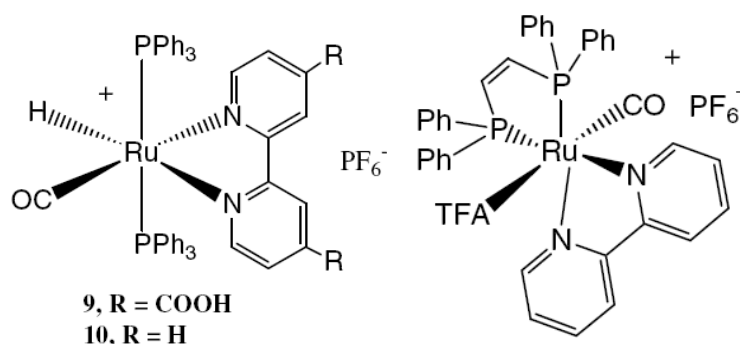
Os hidretos têm chamado a atenção pela ampla reatividade e variedade de estruturas que os compostos apresentam. Um dos primeiros complexos contendo a espécie hidreto e ligantes como fosfinas e carbonilos são os complexos de Vaska,  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  e  $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  [5]. Estes compostos podem reagir com ácidos carboxílicos e iminas, gerando complexos que têm potencial catalítico[49]. Na catálise, os complexos de Vaska e similares, contendo carboxilatos têm seus mecanismos de catálise estudados desde a década de 80 [52]. Estes complexos, porém, necessitam de temperaturas elevadas e altas concentrações para se obter rendimentos modestos em reações de catálise [5].

Outra característica importante dos complexos metal-hidreto é a atribuição do deslocamento químico da ligação M-H através da espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$ . O hidreto possui uma faixa de deslocamentos químicos que são geralmente negativos, devido à alta blindagem eletrônica que o núcleo apresenta e ao efeito de blindagem do metal, exibindo também a possibilidade de acoplamentos com outros núcleos ativos na RMN, como o de  $^{31}\text{P}$ . O acoplamento desdobra o sinal em constantes que variam entre 20 Hz para acoplamento  $^2J_{\text{H-P(cis)}}$  e 90 Hz para  $^2J_{\text{H-P(trans)}}$  [43, 50, 53, 54].

Na espectroscopia vibracional o hidreto tem uma energia do estiramento da ligação M-H, de intensidade média, que pode ficar sobreposto pelo estiramento da

ligação CO que possui uma alta intensidade, e em alguns casos pode não ser observado [53].

Complexos de fórmula  $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{P})_2(\text{NN})]^+$  (complexos com esta fórmula serão tratados nesta dissertação, incluindo a atividade catalítica) foram descritos em algumas publicações recentes com ligantes bipy, fen, carboxilatos e bifosfinas [49, 51, 55]. As publicações trazem as sínteses, estruturas cristalográficas, cálculos DFT, estudos de voltametria cíclica, RMN e espectroscopia vibracional dos complexos, e somente Sharmin e seus colaboradores realizaram estudos fotoquímicos [55]. Até o momento não houve relatos sobre o estudo da atividade catalítica dos compostos publicados.



**Figura 12: Estruturas estudadas por Sharmin e seus colaboradores[55].**

### 1.7. Catálise

A catálise é uma área de grande importância na química, principalmente pela sua contribuição em relação à síntese orgânica. A descoberta das várias utilidades de compostos metálicos usados para a catálise, inicialmente com os metais da primeira série de transição, e em seguida da segunda série de *transição* (em especial a química do paládio), impulsionou o estudo da química destes catalisadores, em especial, o rutênio [5].

A hidrogenação seletiva de ligações polares é de grande importância na indústria, principalmente em química fina e farmacêutica. Nas últimas quatro décadas, desde as primeiras publicações de catalisadores baseados em rutênio para reações de descarboxilação do ácido fórmico [56], foram desenvolvidos vários catalisadores homogêneos que são aplicados nestas áreas, fornecendo uma reatividade favorável e uma boa seletividade nas reações de hidrogenação de ligações polares, superando, muitas vezes, catalisadores de ródio e irídio, bem conhecidos na catálise homogênea [57, 58].

$$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}' + \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{KOH, Reflux}]{[\text{Ru}]}\text{R}-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}' + \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$$

Outro fator importante que impulsionou o estudo na área de redução de ligações polares foi o estudo de R. Noyori, que resultou no prêmio Nobel de química de 2001, devido ao desenvolvimento de catalisadores para reações de hidrogenação e oxidação assimétrica [57].

A catálise heterogênea por sua vez, apresenta a grande vantagem na reutilização dos catalisadores, porém, a pouca seletividade do método muitas vezes não a torna útil, quando a seletividade é desejada.

Muitos catalisadores para hidrogenação não possuíam a seletividade na ligação polar C=Q (Q=O ou N), e em substratos que possuíam ligações C=C, a hidrogenação também poderia ocorrer (termodinamicamente, a hidrogenação da

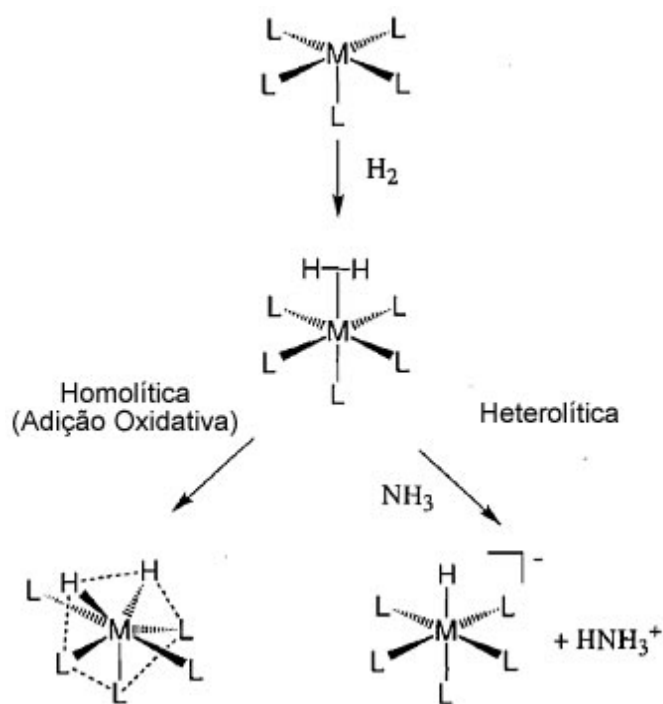
ligação C=Q é menos favorável do que em relação à ligação C=C nas olefinas [58]). O desenvolvimento de novos catalisadores com alta atividade e enantiosseletividade na redução de cetonas pró-quirais e na hidrogenação seletiva de ligações C=C em olefinas impulsionou o estudo de mecanismos catalíticos destes compostos [5]

Vários autores estudaram os mecanismos catalíticos de complexos de rutênio nos últimos anos, como a publicação de Morris em 2004 [5], que discute de forma abrangente a classificação dos mecanismos propostos na literatura para diversos catalisadores, em especial, para a redução de ligações polares.

Dentro da catálise homogênea destacam-se a hidrogenação e a transferência de hidrogênio, devido a suas facilidades operacionais, baixo impacto ambiental e baixo custo. A diferenciação entre os dois tipos de redução está na fonte de hidrogênio que é transferido ao substrato insaturado.

Na hidrogenação (H), a fonte de hidrogênio é a molécula de  $H_2(g)$  e o mecanismo envolve a ativação deste através da clivagem heterolítica ou da adição oxidativa da ligação H-H; na transferência de hidrogênio (TH), a fonte de hidrogênio é, em geral, uma molécula orgânica, por exemplo, isopropanol [5]. Os dois mecanismos dependem da formação de um complexo metal-hidreto, e a transferência do hidreto para o substrato pode ocorrer por dois mecanismos: esfera interna ou esfera externa [5].

A formação do complexo metal-hidreto é descrita como ponto crucial da catálise, e pode ocorrer através da formação da ligação  $M-H_2$  ou  $M-H$ . Nos complexos com  $\eta^2$ -dihidrogênio, a formação do hidreto clássico pode ocorrer de várias formas. Os casos mais comuns envolvem: 1 - A clivagem heterolítica da ligação H-H para a formação de uma base protonada; 2 - Pela adição oxidativa, originando um complexo com dois hidretos coordenados. Alguns estudos referentes à reatividade e estrutura destes complexos já foram descritas na literatura [60][61]. Os dois mecanismos podem ser observados na Figura 2. Mathew e colaboradores reportam que a presença de ligantes receptores  $\pi$ , que possam retirar densidade eletrônica da molécula de dihidrogênio, também podem favorecer a clivagem heterolítica da ligação H-H [43].



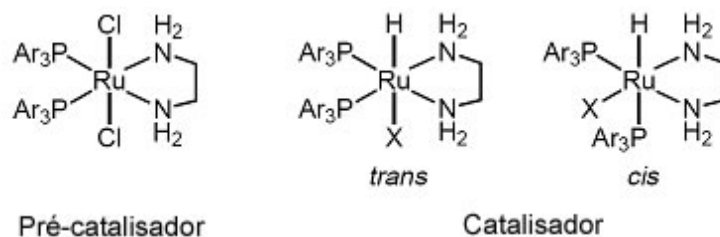
**Figura 14: Adição oxidativa (esquerda) e clivagem heterolítica (direita) da ligação M-H<sub>2</sub> para a formação de um complexo metal-hidreto e uma base protonada.**

Em complexos que não possuem a unidade metal-hidreto (pré-catalisadores, Figura 14), em muitos casos, o mecanismo heterolítico necessita de uma base para acelerar o processo da catálise. Em alguns casos, para a própria formação do hidreto, em outras, para aumentar a sua velocidade de formação.

Em complexos como [RuCl<sub>2</sub>(PP)(diamina)] é relatado a necessidade de uma proporção estequiométrica da base para a formação do complexo ativo cataliticamente, [RuH<sub>2</sub>(PP)(diamina)]. O mecanismo dessa catálise envolve primeiramente a saída de dois cloretos da esfera de coordenação, seguido da formação dos hidretos para a reação. Complexos que já possuem hidreto coordenado, como por exemplo, [RuHCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] e [RuH<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] apresentam uma atividade catalítica em redução de cetonas maior que seu análogo sem a presença do hidreto, [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. Porém, sem a presença de KOH, somente o complexo [RuH<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] apresentou uma atividade satisfatória, indicando que o complexo metal-hidreto é o responsável pela redução da cetona [62].

A necessidade da base para ativação ou aumento no desempenho dos complexos não é regra. Alguns complexos apresentam atividade independente da presença ou não de uma base [5], podendo ela ser utilizada somente para favorecer a geração do catalisador a partir de seu pré-catalisador [63].

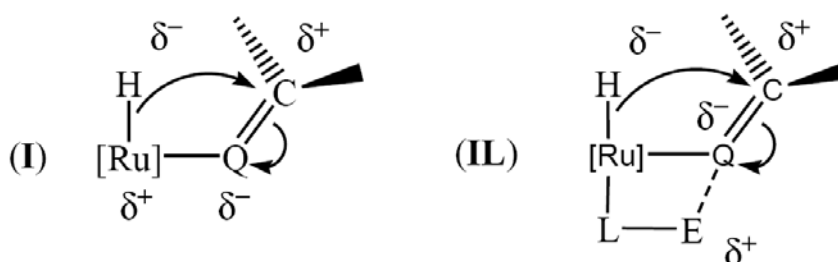




**Figura 15: Complexos de fórmula  $[\text{RuCl}_2(\text{amina})(\text{fosfina})_2]$  e  $[\text{RuCl}(\text{X})(\text{amina})(\text{fosfina})_2]$ : Esquerda: Pré-catalisador coordenado a dois haletos; Centro e direita: catalisador formado com a unidade metal-hidreto.**

Nos mecanismos de esfera interna, admite-se que a reação no substrato ocorra enquanto ele está coordenado ao centro metálico, para isso, é necessário que o complexo disponha de sítio livre para a coordenação (geralmente ele está ocupado por um ligante fraco). Essa vacância deve estar em posição *cis* ao hidreto para que ocorra a ativação eletrofílica do carbono do  $\text{C}=\text{Q}$  e conseqüentemente a transferência do hidrogênio para o substrato (Figura 16 – I). Esse mecanismo apresenta uma alta barreira energética para ativação da ligação  $\text{C}=\text{Q}$ , devido à baixa afinidade do carbono da ligação  $\text{C}=\text{Q}$  pelo hidreto.

Também pode ser observada a presença de um ligante auxiliar L coordenado ao centro metálico, em posição *trans* ao hidreto. Caso esse ligante contenha um átomo eletrofílico ligado a ele, pode auxiliar na ativação da ligação  $\text{C}=\text{Q}$  (Figura 1 – IL), diminuindo a barreira energética da ativação da ligação  $\text{C}=\text{Q}$ , o que proporciona uma maior taxa de conversão do substrato. Uma das desvantagens desse mecanismo é a competição entre a redução de ligações  $\text{C}=\text{Q}$  e  $\text{C}=\text{C}$ .

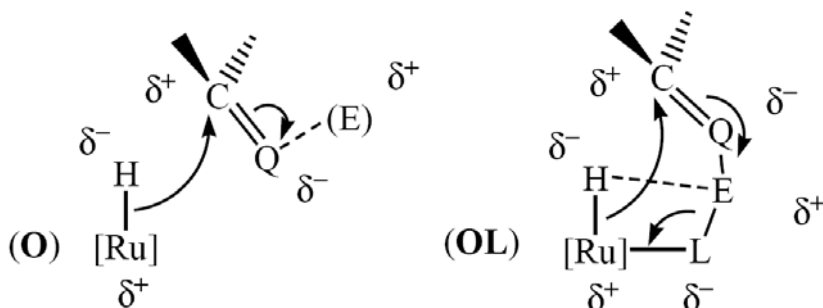


**Figura 16: (I) - Mecanismo de transferência do hidreto em uma reação de hidrogenação por esfera interna. (II) - Usando um ligante auxiliar com um átomo eletrofílico para ativar a ligação  $\text{C}=\text{Q}$ [5].**

As reações de transferência de hidrogênio não exigem necessariamente uma coordenação do substrato na primeira esfera de coordenação do metal, pode ocorrer somente uma aproximação do substrato. A Figura 17 (O) ilustra esse mecanismo,

como o substrato tem uma baixa afinidade pelo hidreto, é necessária a presença de um eletrófilo (E) para a ativação da ligação C=Q do substrato.

Na Figura 17 (OL) é ilustrado o mecanismo de transferência por ligante auxiliar, onde o ligante L coordenado ao metal possui um eletrófilo (usualmente hidrogênio) que auxilia na ativação do substrato, também chamada de catálise bifuncional metal-ligante.



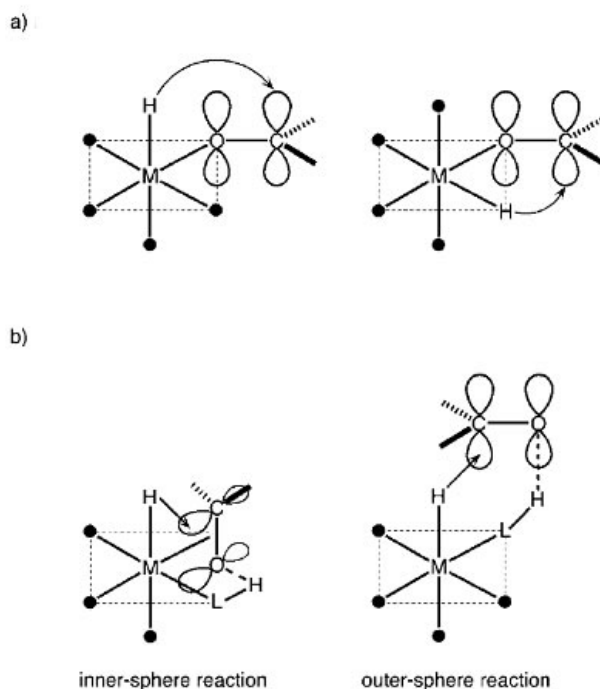
**Figura 17: (O). Mecanismo de transferência do hidreto em uma reação de hidrogenação por esfera externa. (OL). Usando um ligante auxiliar com um átomo eletrofílico para ativar a ligação C=Q.**

A grande utilização dos sistemas catalíticos envolvendo a transferência de hidrogênio utilizando álcool como fonte de hidrogênio se deve à simplicidade do processo experimental, e o grande uso do isopropanol como doador de hidrogênio e solvente da reação são favorecidos pela sua baixa toxicidade e baixo custo [64].

O ligante auxiliar L possui a ligação com um hidrogênio ácido, que contribuirá para a ativação adicional da ligação C=Q do substrato ao se aproximar do hidreto metálico.

O amplo estudo de mecanismos contendo os ligantes auxiliares contribuiu para a proposta do efeito N-H por R. Noyori [65]. O efeito, conhecido como catálise bifuncional metal-ligante, demonstrou que a adição de diaminas 2,2'-substituídas em complexos contendo bifosfinas quirais, aumentou significativamente a conversão do substrato em reações de transferência de hidrogênio, e uma alta enantiosseletividade foi observada, devido à orientação estérea do substrato causada pela fosfina. Em ligantes L que não possuem a unidade N-H, como iminas não terminais ou aminas terciárias, esse efeito não foi observado [5].

A presença do N-H facilita a interação entre o metal-hidreto e o orbital  $\pi$  da carbonila, como mostrado na Figura 18.



**Figura 18: (a) ativação do carbono da ligação C=O pelo complexo metal-hidreto em um mecanismo de esfera interna, dificultada pela geometria do complexo. (b) ativação da ligação C=O facilitada pela interação que o ligante L-H causa no oxigênio.**

Em mecanismos de transferência de hidrogênio com auxílio de um ligante N-H, as reações descritas para a redução da alfa-dimetilaminocetona chegam a 99% de rendimento, com excesso enantiomérico de até 96% em reações realizadas em condições de 8 atm de  $H_2(g)$ , 25°C e 4h, com uma proporção de Ru:base:substrato de 1:16:2000 [65].

A alta eficiência destes catalisadores pode ser atribuída ao anel quelato do ligante bidentado N-N, que aumenta a estabilidade do complexo, além de facilitar a transferência do hidrogênio ligado ao heteroátomo para o carbono da ligação C=O, através do alinhamento do hidrogênio ácido do ligante com o hidreto ligado ao metal. Esse alinhamento é fundamental para que a transferência do hidreto ocorra de forma efetiva neste mecanismo. Outro fato interessante é de que diaminas que não possuem um hidrogênio ligado ao heteroátomo, como a N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina, não possuem uma atividade na redução de cetonas [5]. A aplicabilidade do rutênio, especialmente complexos que contenham bifosfinas, não é limitada somente à hidrogenação enantiosseletiva de cetonas e iminas aromáticas, eles também são empregados na redução diastereoseletiva, redução de cetonas heteroaromáticas, ciclopropil cetonas, amino cetonas, dialquil cetonas, cetonas olefinicas e na redução seletiva de compostos alifáticos [4].

## 1.8. Considerações sobre RMN

A ressonância magnética nuclear é uma técnica poderosa na determinação estrutural de moléculas inorgânicas[40],[46],[66],[67].

Os experimentos utilizados na caracterização dos complexos envolvem basicamente os experimentos 1D:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  e nOe; e os experimentos 2D: COSY, HMQC e HMBC.

O experimento de nOe, *Nuclear Overhauser Effect*, utiliza a transferência de magnetização e fornece informações de proximidade entre núcleos via espaço. A técnica é útil na determinação espacial dos átomos, podendo ser utilizada na construção tridimensional da molécula estudada.

COSY, *Correlation Spectroscopy*, é uma técnica que utiliza uma sequência de pulsos através da transferência de magnetização, e fornece dados sobre a correlação de núcleos a curta distância, em geral, entre átomos vizinhos.

HSQC e HMQC, *Heteronuclear Single Quantum Correlation* e *Heteronuclear Multiple Bond Correlation* são técnicas utilizadas na obtenção de acoplamentos entre diferentes núcleos. O HSQC fornece informações sobre acoplamentos a curta distância, geralmente utilizado para análise de  $^{13}\text{C}$ . O HMQC resulta nos acoplamentos a longa distância, podendo gerar correlações em até 7 ligações, é uma das técnicas mais úteis na verificação de acoplamentos entre os núcleos de  $^{31}\text{P}$  e  $^1\text{H}$ .

## **2. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS**

### **Objetivos Gerais**

1. Sintetizar e caracterizar novos complexos de rutênio(II) contendo carbonilos, fosfinas, iminas, aminas e hidretos.
2. Aplicar os complexos sintetizados em reações de transferência de hidrogênio

### **Objetivos específicos**

1. Sintetizar uma série de complexos de rutênio(II) com fosfinas, aminas, diiminas, carbonilos e hidretos, diferenciando os ligantes ou substituintes presentes nos ligantes de forma a modificar as propriedades de cada complexo.
2. Caracterizar estes complexos através de Ressonância Magnética Nuclear  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ , nOe, COSY, HMQC, HSQC, espectroscopia vibracional, voltametria cíclica, análise elementar, condutividade molar e difração de raios X.
3. Analisar o efeito dos substituintes dos ligantes N-doadores e das fosfinas nos complexos obtidos, bem como nos testes de atividade catalítica.
4. Testar a atividade catalítica em reações de redução de cetonas.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1. Reagentes químicos e instrumentação.**

##### **3.1.1. Reagentes químicos**

Para as sínteses, foi utilizado o sal de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  doado pela Johnson Matthey. Os solventes foram previamente tratados de acordo com a literatura [33].

Todas as reações foram realizadas utilizando solventes desaerados e sob atmosfera de argônio, de procedência White Martins, tratado por uma coluna de sílica, cloreto de cálcio e óxido de manganês.

##### **3.1.2. Monóxido de carbono**

A formação do monóxido de carbono foi resultante da desidratação de ácido fórmico catalisado por ácido sulfúrico concentrado.

##### **3.1.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.**

As análises por espectroscopia vibracional da região do infravermelho foram realizadas no espectrofotômetro BIO-RAD, na região de  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ , em pastilhas de KBr, equipamento disponível no Departamento de Química.

As análises de infravermelho distante, na região entre  $400\text{ cm}^{-1}$  e  $100\text{ cm}^{-1}$ , foram realizadas no espectrofotômetro Bruker, em pastilhas de CsI.

##### **3.1.4. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , COSY, nOe, HSBC, HMBC.**

Os espectros de RMN foram obtidos no espectrômetro BRUKER Model DRX 200 ou 400 MHz; 4,7 ou 9,4 Tesla NMR, pertencentes ao Departamento de Química da UFPR.

Os deslocamentos químicos dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  foram determinados em relação ao tetrametilsilano (TMS), realizados em solventes deuterados. As amostras de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  não usaram necessariamente solventes deuterados, nestes casos foram usados capilares de 30 mm de comprimento por 1

mm de diâmetro, contendo D<sub>2</sub>O e os deslocamentos químicos são referentes ao ácido fosfórico 85%.

#### **3.1.5. Voltametria cíclica e condutividade molar**

As análises de voltametria cíclica foram realizadas no potenciostato EG&G Princeton, modelo 273A. Utilizou-se uma célula de vidro com capacidade de 3 mL, com eletrodos de referência Ag/AgCl em uma solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de PTBA em diclorometano ou acetonitrila, com eletrodos de trabalho e auxiliar cilíndricos de platina, em soluções de CH<sub>3</sub>CN, PTBA 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, com velocidade de varredura de 100 mV/s, e concentração dos complexos igual a  $1 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>.

As análises de condutividade molar foram realizadas no condutivímetro Digimed DM-31

#### **3.1.6. Análise elementar**

As análises de hidrogênio, carbono e nitrogênio foram realizadas em um analisador CHN modelo EA 1108 da FISONs, do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

#### **3.1.7. Difração de raios X**

As medidas de difração de raios X foram realizadas no difratômetro Oxford-Diffraction GEMINI, utilizando fonte de radiação MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0.71069$  Å)

#### **3.1.8. Cromatografia Gasosa**

As análises de cromatografia gasosa foram feitas em um cromatógrafo a gás Varian GC 3800, equipado com uma coluna capilar quiral Chirasil-Dex CB  $\beta$ -cyclodextrin (25 m x 0.25mm), utilizando hélio como gás de arraste.

### 3.2. Síntese dos precursores

#### 3.2.1. $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ [68]

$[\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  (0,500 mg, 1,91 mmol) foi adicionado em 100 mL de MeOH que foi desaerado sob refluxo por 15 minutos, seguido da adição de  $\text{PPh}_3$  (3,000 g, 11,46 mmol). A reação foi mantida em refluxo por 4 horas, e o sólido marrom escuro que precipitou no meio reacional foi filtrado e lavado com MeOH e seco a vácuo. Rendimento: 1,680 g – 92%.

#### 3.2.2. $[\text{RuCl}_2(\text{Ptol}_3)_3]$ [69]

$[\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  (0,100 g, 0,38 mmol) em 20 mL de MeOH foi desaerado sob refluxo por 15 minutos, seguido da adição de  $\text{Ptol}_3$  (0,500 g, 1,64 mmol). A mistura foi refluxada por 24h, e o sólido roxo que precipitou no meio reacional foi filtrado e lavado com MeOH e éter etílico e seco a vácuo. Rendimento: 0,415 g – 74%.

#### 3.2.3. *trans,trans,trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{dmf})(\text{PPh}_3)_2]$ e *trans,trans,trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{dmf})(\text{Ptol}_3)_2]$ [70]

$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  (1 g, 1,04 mmol) ou  $[\text{RuCl}_2(\text{Ptol}_3)_3]$  (1 g, 0,92 mmol) foi adicionado em um balão com 5 mL de dmf. Foi inserido no balão uma cânula com monóxido de carbono e manteve-se esse fluxo por 2 horas, ocorrendo a formação de um sólido amarelo. A adição de éter etílico aumenta a formação de um precipitado na solução, e em seguida o sólido foi filtrado e lavado com éter etílico e seco a vácuo. Rendimentos:  $\text{PPh}_3$  = 0,768 g – 92%.  $\text{Ptol}_3$  = 0,745 g – 90%.

#### 3.2.4. $[\text{Ru}(\text{H})(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ [71]

$\text{PPh}_3$  (0,1580 g, 6,00 mmol) foi adicionado em 20 mL de 1,4-dioxano e desaerado. Após 15 minutos,  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0,26 g, 1,15 mmol) e formaldeído aquoso (20 mL, 40%) foram adicionados imediatamente à solução e a mistura de reação foi mantida em refluxo por 3 horas. Ocorreu a precipitação de um sólido de cor creme. O sólido foi filtrado e lavado com água, etanol, n-hexano e seco a vácuo. Rendimento: 0,890 g – 93%.



### 3.3. Síntese dos complexos

#### 3.3.1. *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PR<sub>3</sub>)(N-N)] – R = tol e Ph; N-N = bipy, Me-bipy, en e ampy.

*t,t,t*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(dmf)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,124 mmol) e NN (0,300 mmol) em 10 mL de diclorometano e refluxados por 4 horas, formando uma solução laranja. O volume da mistura de reação foi concentrado até 2 mL, a adição de hexano levou a precipitação de sólidos amarelos/laranjas que foram filtrados e lavados com hexano, éter etílico e seco a vácuo.

##### 3.3.1.1. *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(bipy)]

Rendimento: 0,0643 g – 89%. RMN: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 42,1 ppm; <sup>1</sup>H: δ = 9,45 (m, 1 H *o*-N), 8,51 (d, 1 H *o*-N), 7,52 (t, 1 H *m*-N), 7,11 (ddd, 1 H *para*-N), 7,89 (m, 1 H, *para*-N), 7,91 (m, 1 H *para*-N), 8,12 (d, 2 H *para*-N *internos do anel piridínico*), 7,38 a 7,86 (m, 15 H *PPh*<sub>3</sub>); FTIR (ν CO): 1951 cm<sup>-1</sup>, (ν Ru-Cl): 327 cm<sup>-1</sup>; Microanálise para C<sub>29</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>PRu: Calculado: C – 56,32; H – 3,75; N – 4,53. Encontrado: C – 55,55; H – 3,20; N – 4,98.

##### 3.3.1.2. *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(Me-bipy)]

Rendimento: 0,0681 g – 90%. RMN: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 42,4 ppm; <sup>1</sup>H: δ = 9,30 (m, 1 H *orto*-N), 8,39 (d, 1H *orto*-N), 8,03 - 7,7 e 7,5 - 7,3 (m, 18 H, 15 H *PPh*<sub>3</sub> e 3 H *Me-bipy*) 6,91 (d, 1 H *Me-bipy*), 2,55 (d, 6 H, *CH*<sub>3</sub>-*Me-bipy*); FTIR (ν CO): 1955 cm<sup>-1</sup>, (ν Ru-Cl): 336 cm<sup>-1</sup>; Microanálise para C<sub>31</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>PRu: Calculado: C – 57,59; H – 4,21; N – 4,33. Encontrado: C – 57,29; H – 3,89; N – 4,49.

##### 3.3.1.3. *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(ampy)]

Rendimento: 0,0537 g – 82%. RMN: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 51,0 ppm; <sup>1</sup>H: δ = 9,25 (m, 1 H *orto*-N), 7,81 - 7,18 (m, 18 H, 15 H *PPh*<sub>3</sub> e 3 H *ampy*) 4,37 (t, 2 H *CH*<sub>2</sub>-*ampy*) e 2,98 (t, 2 H *NH*<sub>2</sub>-*ampy*); FTIR (ν CO): 1942 cm<sup>-1</sup>, (ν Ru-Cl): 330 cm<sup>-1</sup>; Microanálise para C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>PRu: Calculado: C – 52,64; H – 4,06; N – 4,91. Encontrado: C – 52,34; H – 3,84; N – 4,96.

#### 3.3.1.4. *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(en)]

Rendimento: 0,0526 g – 83%. RMN: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 52,3 ppm; <sup>1</sup>H: δ = 7,9 - 7,3 (m, 15 H *PPh*<sub>3</sub>), 3,51 - 2,51 (3 t, 8 H *NH*<sub>2</sub> e *CH*<sub>2</sub> *en*) ; FTIR (ν CO): 1949 cm<sup>-1</sup>, (ν Ru-Cl): 316 cm<sup>-1</sup>; Microanálise para C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>PRu: Calculado: C – 48,29; H – 4,43; N – 5,36. Encontrado: C – 47,30; H – 4,08; N – 5,38.

#### 3.3.1.5. *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(Ptol<sub>3</sub>)(bipy)]

Rendimento: 0,0638 g – 86%. RMN: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 40,0 ppm; <sup>1</sup>H: δ = 9,50 (m, 1 H *orto-N*), 8,61 (d, 1 H *orto-N*), 8,17 (d, 2 H *bipy*), 7,90 (m, 2 H *bipy*), 7,76 (m, 6 H, *Ptol*<sub>3</sub>), 7,55 (t, 1 H *bipy*), 7,20 (m, 7 H, 1 H *bipy* e 6 H *Ptol*<sub>3</sub>), 2,50 (s, 9 H *CH*<sub>3</sub>-*Ptol*<sub>3</sub>) ; FTIR (ν CO): 1951 cm<sup>-1</sup>, (ν Ru-Cl): 325 cm<sup>-1</sup>. Microanálise para C<sub>32</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>PRu: Calculado: C - 56,61; H - 4,60; N - 4,40. Encontrado: C - 56,25; H - 4,59; N - 4,50.

#### 3.3.1.6. *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(Ptol<sub>3</sub>)(Me-bipy)]

Rendimento: 0,0687 g – 89%. RMN: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 40,0 ppm; <sup>1</sup>H: δ = 8,45 (d, 1 H *orto-N*), 7,91 (s, 2 H *Me-bipy*), 7,75 (m, 6 H *Ptol*<sub>3</sub>), 7,35 (m, 2 H *Me-bipy*), 7,20 (m, 6 H *Ptol*<sub>3</sub>), 6,97 (1 H *Me-bipy*), 2,54 (d, 6 H *CH*<sub>3</sub>-*Me-bipy*), 2,39 (m, 12 H *CH*<sub>3</sub> *Ptol*<sub>3</sub>); FTIR (ν CO): 1950 cm<sup>-1</sup>, (ν Ru-Cl): 331 cm<sup>-1</sup>; Microanálise para C<sub>34</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>PRu: Calculado: C – 59,30; H – 4,83; N – 4,07. Encontrado: C – 58,74; H – 4,52; N – 4,20.

#### 3.3.1.7. *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(Ptol<sub>3</sub>)(ampy)]

Rendimento: 0,0552 g – 80%. RMN: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 51,8 ppm; <sup>1</sup>H: δ = 9,25 (m, 1 H *orto-N*), 7,70 (m, 7 H, 1 H *ampy* e 6 H *Ptol*<sub>3</sub>), 7,21 (m, 7 H, 1 H *ampy* e 6 H *Ptol*<sub>3</sub>), 4,37 (t, 2 H *CH*<sub>2</sub>-*ampy*), 2,99 (t, 2 H *NH*<sub>2</sub>-*ampy*), 2,35 (s, 9 H *CH*<sub>3</sub>-*Ptol*<sub>3</sub>); FTIR (ν CO): 1934 cm<sup>-1</sup>, (ν Ru-Cl): 330 cm<sup>-1</sup>; Microanálise para C<sub>28</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>PRu: Calculado: C – 54,91; H – 4,77; N – 4,57. Encontrado: C – 54,32; H – 4,63; N – 4,91.

### 3.3.1.8. *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(Ptol<sub>3</sub>)(en)]

Rendimento: 0,0476 g – 75%. RMN: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 51,6 ppm; <sup>1</sup>H: δ = 7,66 (m, 6 H *Ptol*<sub>3</sub>), 7,24 (m, 6 H *Ptol*<sub>3</sub>), 3,52, 3,09, 2,87 e 2,54 (m, 8 H CH<sub>2</sub> e NH<sub>2</sub> en), 2,37 (s, 9 H CH<sub>3</sub>-*Ptol*<sub>3</sub>) ; FTIR (ν CO): 1944 cm<sup>-1</sup>, (ν Ru-Cl): 316 cm<sup>-1</sup>; Microanálise para C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>PRu: Calculado: C – 51,07; H – 5,18; N – 4,96. Encontrado: C – 51,13; H – 4,93; N – 4,93.

### 3.3.2. *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PR<sub>3</sub>)(bam)] – R = Ph e tol.

[RuCl<sub>2</sub>(CO)(dmf)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,124 mmol) e bam (0,210 mmol) foram adicionados em 10 mL de MeOH e foram refluxados por 4 horas, formando um precipitado laranja. O sólido foi filtrado em funil de placa sinterizada e lavado com hexano e éter etílico e seco a vácuo.

#### 3.3.2.1. *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(bam)]

Rendimento: 0,0408 g – 55%. RMN: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 41,5 ppm; <sup>1</sup>H: δ = 9,98 (s, 1 H *N-H-bam*), 8,95 (d, 1 H *orto-N*), 8,25 (d, 1 H *orto-N*), 7,7 - 7,2 (m, 18 H, 15 H *PPh*<sub>3</sub> e 3 H *bam*) 7,05 (dd, 2 H *bam*) 6,49 (t, 1 H *bam*); FTIR (ν CO): 1945 cm<sup>-1</sup>, (ν Ru-Cl): 323 cm<sup>-1</sup>; Microanálise para C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>N<sub>3</sub>OCl<sub>2</sub>PRu: Calculado: C – 54,98; H – 3,82; N – 6,63. Encontrado: C – 54,37; H – 3,33; N – 5,91.

#### 3.3.2.2. *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(Ptol<sub>3</sub>)(bam)]

Rendimento: 0,0326 g – 43%. RMN: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 38,7 ppm; <sup>1</sup>H: δ = 9,91 (s, 1 H *N-H-bam*), 8,93 (m, 1 H *orto-N*), 8,25 (1 H *bam*), 7,50 (m, 6 H *Ptol*<sub>3</sub>), 7,41 (m, 1 H *bam*), 7,16 (m, 6 H *Ptol*<sub>3</sub>), 7,04 (m, 2 H *bam*), 6,49 (m, 1 H *bam*) ; FTIR (ν CO): 1963 cm<sup>-1</sup>, (ν Ru-Cl): 325 cm<sup>-1</sup>; Microanálise para C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>N<sub>3</sub>OCl<sub>2</sub>PRu: Calculado: C – 56,89; H – 4,48; N – 6,22. Encontrado: C – 56,21; H – 4,66; N – 6,24.

### 3.3.3. *cis*-[Ru(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N-N)]Cl – N-N = bipy, Me-bipy, fen, bam e ampy.

Uma suspensão de [Ru(H)Cl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (100 mg, 0,105 mmol) e N-N (0,40 mmol) em 20 mL de benzeno, foram refluxados por 3 horas. O sólido que permanece

em suspensão muda de coloração bege para violeta. O sólido foi filtrado e lavado com éter etílico, hexano e seco a vácuo.

#### 3.3.3.1. *cis*-[Ru(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)]Cl

Rendimento: 0,0397 mg – 47%. RMN: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CD<sub>3</sub>CN, 200 MHz): δ = 46,5 ppm; <sup>1</sup>H: δ = -11,3 (t, 1H *hidreto*), 8,92 (d, 1H *orto-N*), 7,97 a 7,57 (m, 6 H *bipy*), 6,51 (m, 1 H *bipy*), 7,4 a 7,14 (m, 30 H *PPh<sub>3</sub>*). FTIR (ν CO + ν H): 1934 cm<sup>-1</sup>; Microanálise para C<sub>47</sub>H<sub>39</sub>N<sub>2</sub>OCIP<sub>2</sub>Ru: Calculado: C – 66,703; H – 4,645; N – 3,310. Encontrado: C – 65,961; H – 4,018; N – 4,009.

#### 3.3.3.2. *cis*-[Ru(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Me-bipy)]Cl

Rendimento: 0,0363 mg – 41 %. RMN: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CD<sub>3</sub>CN, 400 MHz): δ = 47.3 ppm; <sup>1</sup>H: δ = -11,30 (t, 1H *hidreto*), 2,40 (d, 6 H *CH<sub>3</sub>-bipy*), 7,41 (2H *orto-PPh<sub>3</sub>*), 7,47 (1H *para-PPh<sub>3</sub>*), 7,35 (2H *meta-PPh<sub>3</sub>*), 8,85 e 7,67 (d, 2 H *orto-N*), 7,83 ppm (d, 2 H *meta-piridínicos internos do anel*), 6,41 e 7,14 (d, 2H *meta-N externos do anel*). FTIR (ν CO + ν H): 1935 cm<sup>-1</sup>; Microanálise para C<sub>49</sub>H<sub>43</sub>N<sub>2</sub>OCIP<sub>2</sub>Ru: Calculado: C – 67,310; H – 4,957; N – 3,204. Encontrado: C – 66,827; H – 4,541; N – 3,314.

#### 3.3.3.3. *cis*-[Ru(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bam)]Cl

Rendimento: 0,0345 g – 40%. RMN: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CD<sub>3</sub>CN, 200 MHz): δ = 46.7 ppm; <sup>1</sup>H: δ = -11,2 (t, 1H *hidreto*), 10,21 (m, 1 H *N-H bam*) 8,24 (m, 1H *orto-N*), 7,68 a 7,52 (m, 3 H *bam*), 6,9 (m, 1 H *bam*), 6,35 e 5,77 (2 t, 2 H *bam*) 7,52 a 6,94 (m, 31 H, 30 H *PPh<sub>3</sub>* e 1 H *bam*); FTIR (ν CO + ν H): 1945 cm<sup>-1</sup> ; Microanálise para C<sub>47</sub>H<sub>40</sub>N<sub>3</sub>OCIP<sub>2</sub>Ru: Calculado: C – 65,54; H – 4,68; N – 4,88. Encontrado: C – 64,38; H – 4,09; N – 5,40.

#### 3.3.3.4. *cis*-[Ru(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(fen)]Cl

Rendimento: 0,0302 g – 35%. RMN: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CNCD<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 47.6 ppm; <sup>1</sup>H: δ = -12,3 (t, 1H *hidreto*), 7,45 a 7,01 (m, 30 H *PPh<sub>3</sub>*), 9,34 (d, 1 H *orto-N*), 8,35 (d, 1 H *fen*), 8,21 (m, 2 H *fen*), 7,86 (m, 2 H *fen*), 7,60 (m, 1 H *fen*), 6,95 (m, 1 H

*fen*). FTIR ( $\nu$  CO +  $\nu$  H): 1942  $\text{cm}^{-1}$ ; Microanálise para  $\text{C}_{49}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{OCIP}_2\text{Ru}$ : Calculado: C – 68,06; H – 4,45; N – 3,18. Encontrado: C – 67,11; H – 3,99; N – 3,40.

### 3.3.3.5. *cis*-[Ru(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(ampy)]Cl

Rendimento: 0,0302 g – 39%. RMN:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 46.2 ppm;  $^1\text{H}$ :  $\delta$  = -11,3 (t, 1H hidreto), 9,02 (t, 1 H *ampy*), 8,41 (d, 1 H *ampy*), 7,40 a 7,15 (m, 30 H *PPh*<sub>3</sub>), 7,00 (m, 1 H *ampy*), 6,30 (m, 1 H *ampy*). FTIR ( $\nu$  CO +  $\nu$  H): 1936  $\text{cm}^{-1}$ ; Microanálise para  $\text{C}_{43}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{OCIP}_2\text{Ru}$ : Calculado: C – 64,70; H – 4,93; N – 3,51. Encontrado: C – 63,99; H – 4,30; N – 4,08.

### 3.3.4. *p,t*-[Ru(CO)(PPh<sub>3</sub>)(tren)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

Uma suspensão de [RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(dmf)] (100 mg, 0,124 mmol) e tren (30  $\mu\text{L}$ ) em 20 mL de MeOH foram refluxados por 4 horas. Após a formação de uma solução bege (praticamente incolor). É adicionado o sal  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  e solução foi mantida em refluxo por mais 1 hora. Em seguida o volume do solvente foi concentrado até 2 mL, e a adição de éter etílico precipitou o composto. O sólido foi filtrado e lavado com água, éter etílico, hexano, éter etílico e seco a vácuo.

Rendimento: 0,071 g - 70 %. RMN:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Acetona-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz, 273 K):  $\delta$  = 46,7 ppm, -144,0 (hepteto, *PF*<sub>6</sub>)  $^1\text{H}$ :  $\delta$  = 7,65 - 7,12 (m, 15 H *PPh*<sub>3</sub>), 4,71 – 4,34 (m, 6 H *NH*<sub>2</sub>), 3,85 – 3,35 (m, 12H *CH*<sub>2</sub>-*tren*); FTIR: ( $\nu$  CO): 1980  $\text{cm}^{-1}$ ; Microanálise para  $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{OF}_{12}\text{P}_3\text{Ru}$ : Calculado: C – 36,29; H – 4,02; N – 6,77. Encontrado: C – 35,49; H – 3,85; N – 6,69.

Obs.: O complexo com o *contra-íon* cloreto, *p,t*-[Ru(CO)(PPh<sub>3</sub>)(tren)]Cl<sub>2</sub> também foi isolado, reduzindo o volume de MeOH até 2 mL e adicionando hexano para a precipitação (antes da adição do sal de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ). Este sólido mostrou-se solúvel somente em água.

Rendimento: 45,4 mg – 61%. RMN:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 200 MHz):  $\delta$  = 46,8 ppm;  $^1\text{H}$   $\delta$  = 7,36 (m, 15 H *PPh*<sub>3</sub>), 4,50 a 2,38 (m, 18 H *CH*<sub>2</sub>-*tren*); Microanálise para  $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{OCl}_2\text{PRu}$ : Calculado: C – 49,35; H – 5,47; N – 9,21. Encontrado: C – 48,62; H – 5,45; N – 9,35.

### 3.3.5. *p,t*-[Ru(CO)(Ptol<sub>3</sub>)(tren)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

Foi seguido o procedimento realizado para o complexo [Ru(CO)(PPh<sub>3</sub>)(tren)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, partindo de [RuCl<sub>2</sub>(CO)(Ptol<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(dmf)] (100 mg, 0,112 mmol)

Rendimento: 0,0784 g – 81 %. RMN: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (Acetona-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz): δ = 44.6 ppm, -144,0 (hepteto, PF<sub>6</sub>). RMN <sup>1</sup>H: 2,40 (s, 9H CH<sub>3</sub>-Ptol), 3,89 – 3,35 (m, 12H CH<sub>2</sub>-tren), 4,71 – 4,34 (m, 6 H NH<sub>2</sub>); FTIR: (ν CO): 1988 cm<sup>-1</sup>; Microanálise para C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>OF<sub>12</sub>P<sub>3</sub>Ru: Calculado: C – 38,67; H – 4,52; N – 6,44. Encontrado: C – 37,96; H – 3,99; N – 6,34.

### 3.4. Reações de transferência de hidrogênio.

As reações de transferência de hidrogênio foram realizadas à 82°C em Schlenk contendo argônio.

Para as reações, foi utilizada uma solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de KOH em 2-propanol, nas proporções em mol de catalisador:base:substrato de 1:20:1000 e 1:20:500, sendo o volume final das soluções de 4 mL. As alíquotas de 1 mL retiradas das reações foram neutralizadas com HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

### 3.5. Análise Cromatográfica.

As amostras das reações de transferência de hidrogênio foram adicionadas em 1 mL de Éter etílico, em seguida passadas em uma coluna de 4cm de sílica flash de 4 cm de comprimento, em uma pipeta de Pasteur, para reter o complexo, água e a base.

As injeções foram realizadas em um método de 70°C a 170°C em uma taxa de aumento de 4°C/min.

Os rendimentos foram determinados por CG usando n-hexadecano como padrão interno.

### 3.6. Fluxograma das sínteses

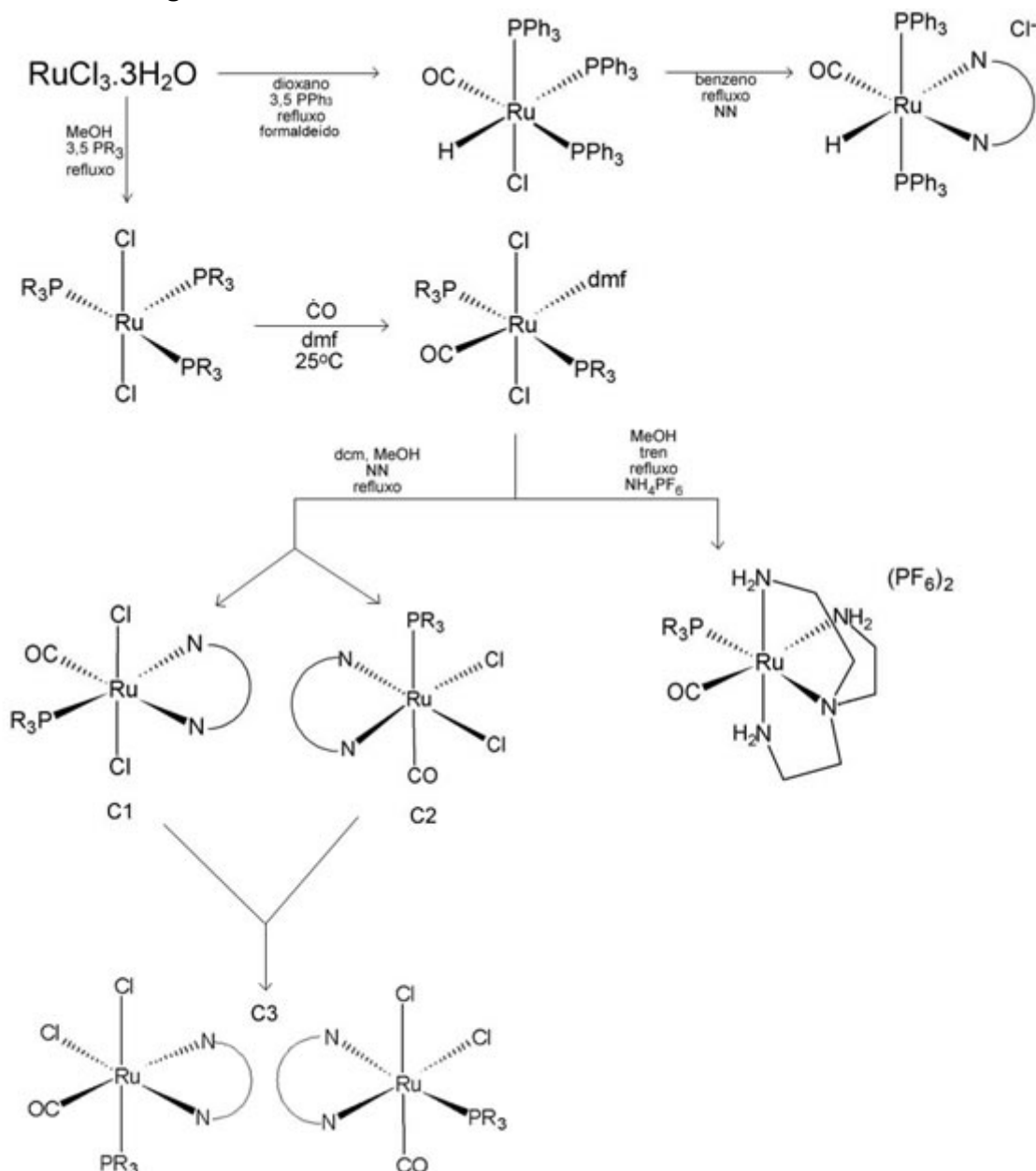


Figura 19: Fluxograma dos complexos sintetizados.

#### Observações experimentais:

##### Série $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PR}_3)(\text{NN})]$ .

A síntese dos complexos da série  $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PR}_3)(\text{NN})]$ ,  $\text{NN}$  = bipy, Me-bipy e bam;  $\text{R}$  =  $\text{PPh}_3$  e  $\text{Ptol}_3$ , quando feitas em  $\text{MeOH}$ , após 3 horas de reação, formava um precipitado na solução que foi caracterizado como C1.

Ao filtrar o sólido C1, a solução remanescente permanecia com forte coloração amarela. Ao concentrar o volume, a adição de éter etílico resultou na precipitação de outro complexo, caracterizado como C2.

A diferenciação dos dois compostos foi realizada por RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , e os diferentes deslocamentos químicos indicavam a existência de dois isômeros formados nas reações.

Ao realizar a síntese de C1 em dcm, não foi observada a formação de C2, exceto com o ligante bam, que apresentou a formação das duas espécies em solução. Nas reações feitas em dcm, os complexos C1 não precipitam após sua formação, necessitando da adição de hexano para a precipitação ocorrer e, nos complexos com bam, ambos os isômeros (C1 e C2) precipitam nesta etapa.

As sínteses foram feitas preferencialmente em dcm para obtenção de rendimentos mais elevados, evitando a formação do isômero C2. Os complexos *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PR}_3)(\text{bam})]$ , R=  $\text{PPh}_3$  e  $\text{Ptol}_3$  foram sintetizados em MeOH, neste caso, a separação dos isômeros foi facilitada, visto que o composto C1 precipita no meio reacional.

Ao expor o complexo C2 à luz visível, as soluções mudavam de cor após alguns minutos. A análise por RMN das amostras expostas à luz mostrou o surgimento de dois novos sinais nos espectros. Um em aproximadamente 42 ppm, caracterizado como C1, e outro em 45 ppm, caracterizado como C3.

Após a solução ficar exposta à luz por algumas semanas, foi observada a formação de um precipitado no tubo de RMN que continha a amostra. Neste período, foi observada a diminuição da intensidade do sinal referente ao complexo C2, e um aumento dos sinais referentes aos compostos C1 e C3.

A exposição de C1 à luz visível também apresentou a formação de dois novos sinais, referentes à C2 e C3, porém, a formação destes sinais exigiu um tempo maior para começarem a ser observados nos espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

Tentativas de solubilização do sólido C3 formado no tubo de RMN foram realizadas, porém, sem sucesso. Não foi possível determinar a estrutura deste composto.

Os complexos *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)(\text{en})]$  e *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)(\text{ampy})]$ , R =  $\text{PPh}_3$  e  $\text{Ptol}_3$ , não apresentaram este comportamento.

Nenhum dos complexos desta série apresentou condutividade na análise de condutividade molar.



### **Série *p,t*-[Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)(tren)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>**

As reações desta série realizadas em MeOH não apresentaram subprodutos, os espectros de RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} realizados para as amostras apresentaram sempre os compostos puros.

A primeira síntese nesta série foi realizada sem a presença de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> no meio reacional, formando o complexo com o contra-íon Cl, que apresentou solubilidade somente em H<sub>2</sub>O. A precipitação feita com hexano resultou em um sólido difícil de filtrar, pois ficava retido nas paredes do Schlenk.

A análise de condutividade molar foi realizada em H<sub>2</sub>O para este complexo, demonstrando a proporção de eletrólito 1:1. Com isso, as reações seguintes foram realizadas com a presença do contra-íon PF<sub>6</sub><sup>-</sup>.

Os complexos *p,t*-[Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)(tren)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> apresentaram solubilidade somente em acetona. As análises de RMN foram conduzidas neste solvente. As medidas eletroquímicas não puderam ser realizadas devido à pequena janela eletroquímica da acetona.

### **Série *cis*-[Ru(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N-N)]Cl**

Nesta série a síntese dos complexos foi relativamente complicada. A reação em benzeno forma os complexos precipitados no meio reacional, porém, em rendimentos baixos. A solução remanescente após a filtração do sólido foi analisada por RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, que resultou em um espectro contendo o precursor, [Ru(H)Cl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] e os produtos. Em maiores tempos de reação, o mesmo fato foi observado.

A síntese a partir da literatura dos complexos [Ru(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(fen)]Cl e [Ru(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)]Cl em acetona foram realizadas, porém com complicações na precipitação dos complexos. O sólido era isolado somente com o repouso da solução reacional até a formação de cristais dos compostos. Devido ao longo tempo para a formação dos cristais, as sínteses não foram conduzidas neste método. Os complexos com os ligantes Me-bipy, bam e ampy realizadas em acetona também apresentaram o mesmo problema, porém, sem a formação de cristais.

Tentativas para a síntese do complexo [Ru(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(en)]Cl foram exaustivamente realizadas em vários solventes, em nenhum momento foi possível isolar o composto para caracterização.

A adição do contra-íon PF<sub>6</sub><sup>-</sup> não foi concluída com sucesso. Após a adição em uma solução de MeOH, os sólidos não precipitavam na presença de éter. A adição de água na solução causou a precipitação, porém, com impurezas do complexo de partida, confirmadas por RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Complexos da série $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PR}_3)(\text{N-N})]$ – $\text{NN} = \text{bipy}, \text{Me-bipy}, \text{bam}, \text{ampy}$ e $\text{en}$ ; $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3, \text{Ptol}_3$ .

#### 4.1.1 Análise por espectroscopia vibracional.

Primeiramente, para atribuição da presença do grupo carbonilo coordenado ao rutênio, foram realizadas as análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, pois o grupamento CO possui uma banda característica que abrange a região de  $2143 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_{(\text{g})}$  livre), até, normalmente,  $1900 \text{ cm}^{-1}$  quando coordenado [22]. O decréscimo da energia vibracional do grupamento quando coordenado é consequência do aumento da distância de ligação C-O, que é devido ao modo de ligação que esse grupamento realiza com o centro metálico.

Os valores observados para o número de onda da ligação C-O estão listados na Tabela 1:

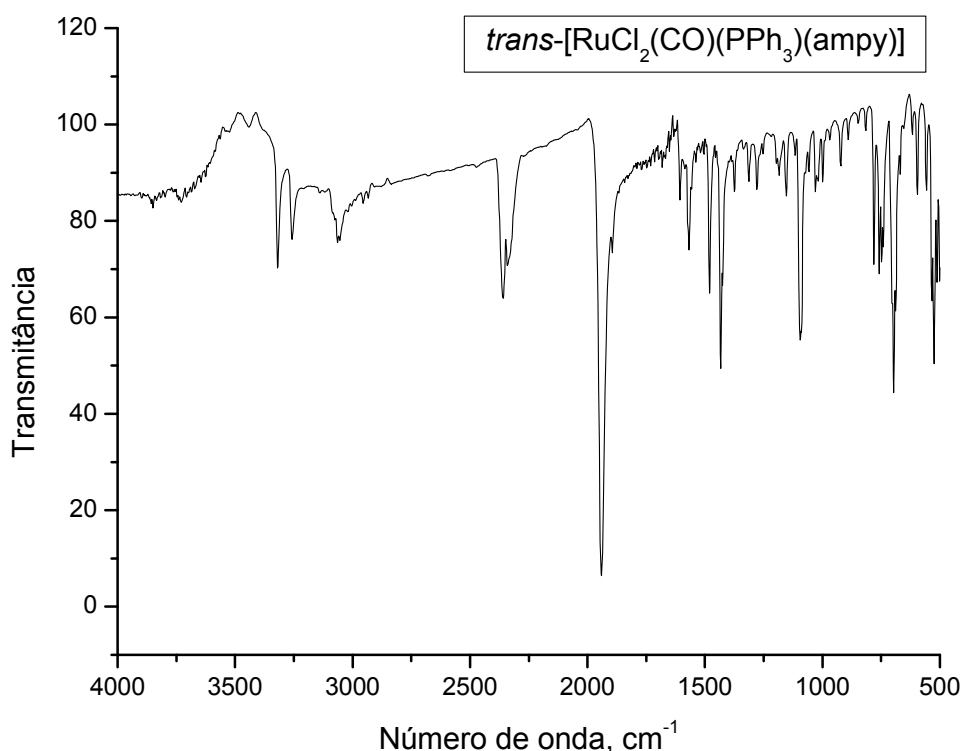
**Tabela 1: Energias de estiramento da ligação CO em pastilha de KBr para os complexos da série *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PR}_3)(\text{N-N})]$ .**

| $\text{PPh}_3/\text{NN}$ | $\nu (\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$ | $\text{Ptol}_3/\text{NN}$ | $\nu (\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$ |
|--------------------------|-----------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| bipy                     | 1951                              | bipy                      | 1946                              |
| Me-bipy                  | 1955                              | Me-bipy                   | 1950                              |
| bam                      | 1945                              | bam                       | 1963                              |
| ampy                     | 1942                              | ampy                      | 1934                              |
| en                       | 1949                              | en                        | 1944                              |

A análise do efeito dos ligantes N-N (diiminas) nos complexos não mostra uma relação linear entre o aumento da basicidade do ligante ( $\text{bam} < \text{bipy} < \text{Me-bipy}$ ) [72] e os valores de energias encontrados para o estiramento do grupo carbonilo. Entretanto, uma diminuição dos valores foi encontrada quando o grupo  $\text{PR}_3$  é variado. Neste último caso, o aumento da basicidade ( $\text{PPh}_3 < \text{Ptol}_3$ ) [73] mostra um decréscimo da energia destes estiramentos, com exceção do complexo com o ligante bam. A metila localizada na  $\text{Ptol}_3$  ativa o anel aromático e repassa densidade eletrônica para o átomo do fósforo, que por sua vez vai influenciar na densidade eletrônica do rutênio, favorecendo a interação  $\pi$  com o monóxido de carbono.

O complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(Ptol<sub>3</sub>)(bam)] apresentou um valor acima do esperado para o estiramento da ligação CO. Como este ligante apresenta uma distorção no anel devido à presença do nitrogênio sp<sup>3</sup> que liga os dois anéis piridínicos, essa distorção pode desfavorecer o caráter π-retirador do ligante bam, que consequentemente irá diminuir a interação com o rutênio. Neste caso, os elétrons do metal interagem mais eficientemente com o CO, o que iria aumentar a sua energia de estiramento.

Não foi encontrado um fator eletrônico ou estrutural que justifique esse comportamento nas energias dos estiramentos com uma maior certeza. O comportamento neste caso pode ser efeito do empacotamento ou do retículo cristalino nas amostras realizadas em KBr e CsI.



**Figura 20: Espectro vibracional para o complexo [RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(ampy)].**

Analisando os valores para o ligante en (amina) e ampy (misto de amina e imina) (Figura 20), os valores encontrados para ambas as séries com o ligante P mostram um decréscimo de energia do estiramento CO. Este fator está correlacionado com a basicidade da amina. Estes átomos são doadores σ e, ao contrário das diiminas, não realizam retroligação com o rutênio devido à ausência de orbitais com simetria π vazios e de energia apropriada. O aumento da densidade eletrônica no

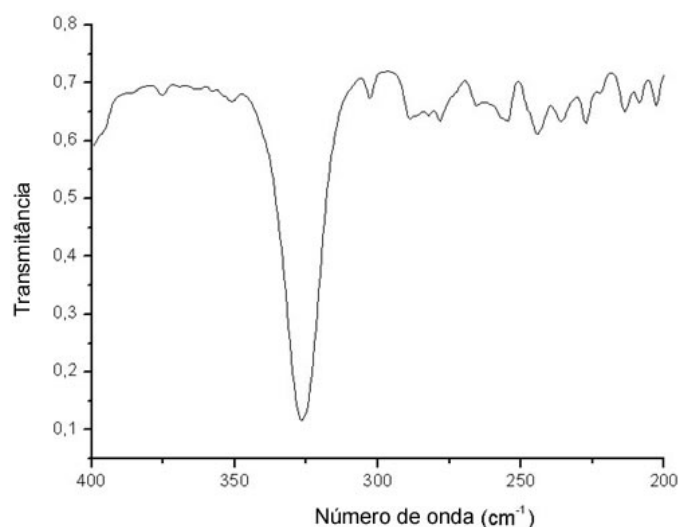
centro metálico tende a ser repassada para o grupo carbonilo através da retroligação, e, como esperado, os valores de energia do estiramento CO nestes complexos são menores.

Complexos de fórmula geral  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]$  onde L é um ligante imina *trans* ao carbonilo, possuem os valores das energias dos estiramentos do CO muito próximos aos observados nesta série [74].

Na região de 400 até 200  $\text{cm}^{-1}$ , é esperada a visualização dos modos vibracionais metal-cloreto. São esperadas duas bandas nesta região quando se tem os dois átomos de cloro em posição *cis* (estiramento simétrico e assimétrico) e somente uma banda quando os átomos se encontram em posição *trans* (assimétrico). As análises por espectroscopia vibracional nesta faixa foram realizadas em pastilhas de Csl, com o intuito de verificar a disposição espacial dos cloretos coordenados. Os valores para os estiramentos  $\nu$  Ru-Cl estão apresentados na Tabela 2 e o espectro do complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{bipy})]$  está representado na Figura 21.

**Tabela 2: Valores de estiramento da ligação Ru-Cl para os complexos da série *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PR}_3)(\text{N-N})]$  em pastilha de Csl.**

| $\text{PPh}_3/\text{NN}$ | $\nu (\text{Ru-Cl}) \text{ cm}^{-1}$ | $\text{Ptol}_3/\text{NN}$ | $\nu (\text{Ru-Cl}) \text{ cm}^{-1}$ |
|--------------------------|--------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|
| bipy                     | 327                                  | bipy                      | 325                                  |
| Me-bipy                  | 336                                  | Me-bipy                   | 331                                  |
| bam                      | 323                                  | bam                       | 325                                  |
| ampy                     | 330                                  | ampy                      | 330                                  |
| en                       | 316                                  | en                        | 316                                  |



**Figura 21: Espectro vibracional na região de 400 a 200  $\text{cm}^{-1}$  para o complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{bipy})]$ .**

Nos espectros de todos os complexos são observadas somente uma banda na região longínqua, próxima a  $320\text{ cm}^{-1}$ . A presença de somente uma banda é compatível com os átomos de cloro em posição *trans* [75, 76], o que está em acordo com os resultados de difração de raios X (seção 4.1.3).

#### 4.1.2 Análise de RMN para os complexos da série *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PR<sub>3</sub>)(N-N)].

Como todos os complexos desta série apresentam somente um átomo de fósforo na sua estrutura, é coerente que os espectros de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  apresentem somente um sinal (simpleto) referente ao fósforo coordenado. Os deslocamentos químicos observados para os complexos da série *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PR<sub>3</sub>)(NN)] estão listados na Tabela 3.

**Tabela 3: Deslocamentos químicos de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para os complexos da série *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PR<sub>3</sub>)(N-N)].**

| PPh <sub>3</sub> /N-N | $\delta$ (ppm) | Ptol <sub>3</sub> /N-N | $\delta$ (ppm) |
|-----------------------|----------------|------------------------|----------------|
| bipy                  | 42,1           | bipy                   | 40,0           |
| Me-bipy               | 42,4           | Me-bipy                | 40,0           |
| bam                   | 41,5           | bam                    | 38,7           |
| ampy                  | 51,0           | ampy                   | 51,8           |
| en                    | 52,3           | en                     | 51,6           |

Os deslocamentos químicos encontrados são maiores em relação aos complexos de partida, *t,t,t*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(dmf)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (s,  $\delta$  = 34,5 ppm) [70] e *t,t,t*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(dmf)(Ptol<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (s,  $\delta$  = 28 ppm - experimental), onde os dois átomos de fósforo encontram-se mutuamente em *trans*. Como os deslocamentos encontrados são maiores, o fósforo está mais desblindado, ou seja, está com uma menor carga blindando o núcleo, parte disso é consequência da influência *trans* exercida pelos átomos de nitrogênio ao núcleo de fósforo na molécula. Por exemplo, átomos de P mutuamente em posição *trans* tendem a exibir deslocamentos químicos menores, devido ao *efeito trans estrutural* que o fósforo possui, aumentando a distância de ligação com o rutênio [23, 46].

Nos complexos o átomo de fósforo é observado *trans* N. O *efeito trans estrutural* dos ligantes imina é menor que o da fosfina, e observa-se então distâncias menores de ligação Ru-P e deslocamentos químicos maiores para o núcleo de P.

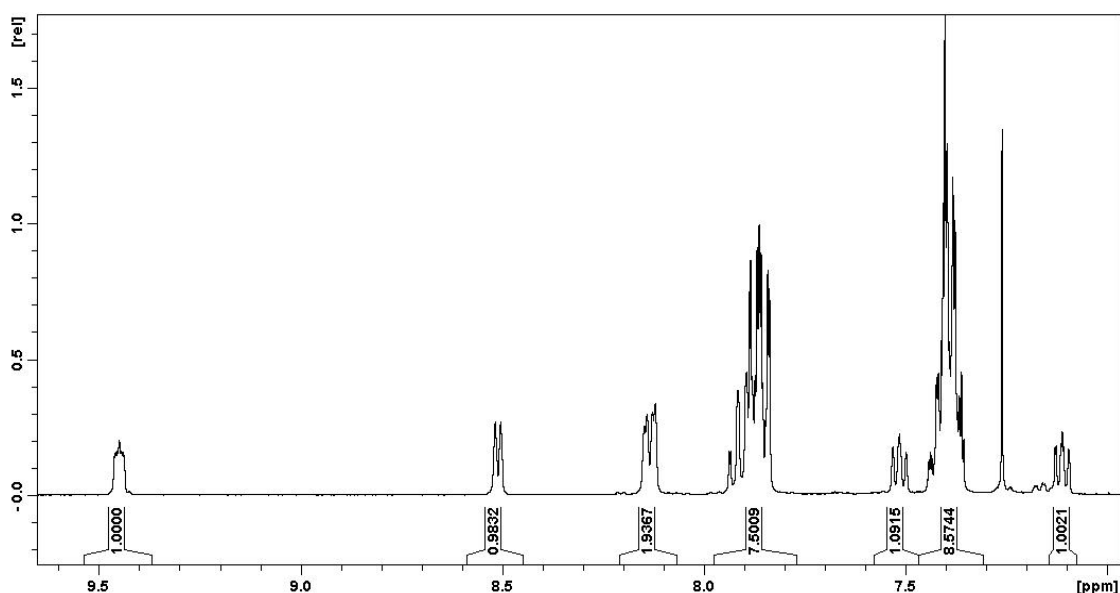
A trifenilfosfina e a tri-p-toluilfosfina possuem o mesmo valor de ângulo cone de Tolman,  $\theta = 145^\circ$ , não é esperado uma influência direta do ângulo na variação dos deslocamentos químicos do fósforo ou do estiramento da ligação C-O, mas sim uma influência da basicidade do ligante fosfínico neste caso [77].

O aumento da basicidade das fosfinas influencia os sinais observados nos espectros, onde os complexos com o ligante  $\text{Ptol}_3$ , mais básico que a  $\text{PPh}_3$ , apresentam em geral deslocamentos químicos deslocados para campos altos, pois essa densidade eletrônica maior causa uma blindagem maior do núcleo de fósforo [70].

Neste contexto estrutural, geralmente deslocamentos químicos na faixa de 40 até 56 ppm podem ser atribuídos a átomos de fósforo *trans* a ligantes piridínicos. Fósforos *trans* a cloretos ou carbonilos tendem a ter deslocamentos químicos entre 30 e 20 ppm [78]. No primeiro caso, devido à carga eletrônica cedida pelo cloreto ao fósforo, blindando o núcleo, no segundo, a influência *trans* do carbonilo diminui a distância de ligação Ru-P, neste caso o núcleo de fósforo não efetua uma ligação  $\sigma$  e  $\pi$  muito eficiente e acaba por ter uma maior densidade eletrônica blindando o núcleo [37].

Para uma melhor caracterização dos complexos, foram feitas análises de RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , nOe, HSQC e HMBC) para verificar se em solução a estrutura molecular é similar à encontrada no estado sólido (raios X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho distante), ou ainda, para confirmar a identidade destes complexos em solução. Para estas análises, os complexos *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{bipy})]$ , *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{ampy})]$ , e *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{Ptol}_3)(\text{ampy})]$  foram selecionados.

Primeiramente, analisamos os dados de RMN  $^1\text{H}$  para o complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{bipy})]$ . O espectro de  $^1\text{H}$  do complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{bipy})]$  é mostrado na Figura 22.



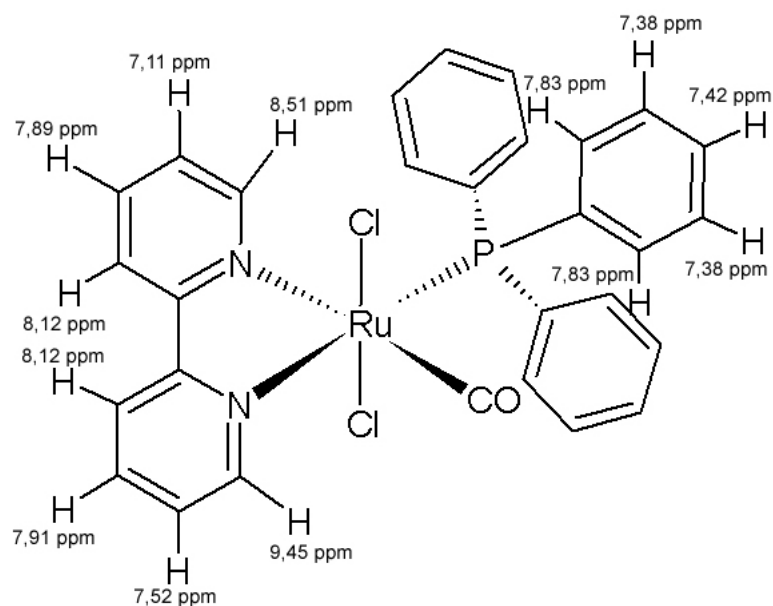
**Figura 22: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o complexo  $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{bipy})]$  em  $\text{CDCl}_3$ .**

No espectro da Figura 22 observa-se o multipeto dos núcleos de hidrogênio da fosfina, próximos de 7,3 e 7,8 ppm, e os demais sinais são referentes ao ligante bipy. Notam-se dois sinais mais desprotegidos, em 9,45 ppm e 8,51 ppm. Estes sinais que são atribuídos aos hidrogênios *orto* do anel piridínico, que sofre a desblindagem causada pela interação com o átomo de nitrogênio mais eletronegativo presente a duas ligações.

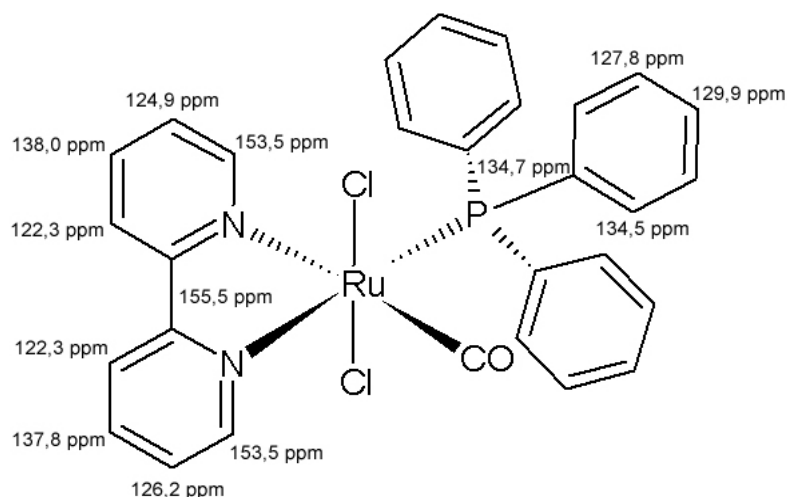
No ligante livre, os dois sinais são equivalentes, com deslocamento químico de 8,59 ppm. A não equivalência destes sinais para 9,45 ppm e 8,51 ppm indica que o ligante possui interação com ligantes não equivalentes, descartando, neste caso, uma estrutura com dois átomos de cloro em posição *trans* à bipyridina.

Para o hidrogênio *orto*, centrado em 9,45 ppm, observa-se que a multiplicidade do sinal é diferente em relação à do hidrogênio em 8,51 ppm. Neste caso, além do acoplamento H-H, o hidrogênio *orto*, com deslocamento de 9,45 ppm, acopla com o átomo de fósforo que está em posição *trans*.

Através do experimento COSY, que fornece as informações das correlações  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  a curta distância, e HSQC e HMBC  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  (longa distância) foi possível atribuir os sinais de cada hidrogênio e carbono na amostra, como ilustrado nas Figuras 23 e 24.



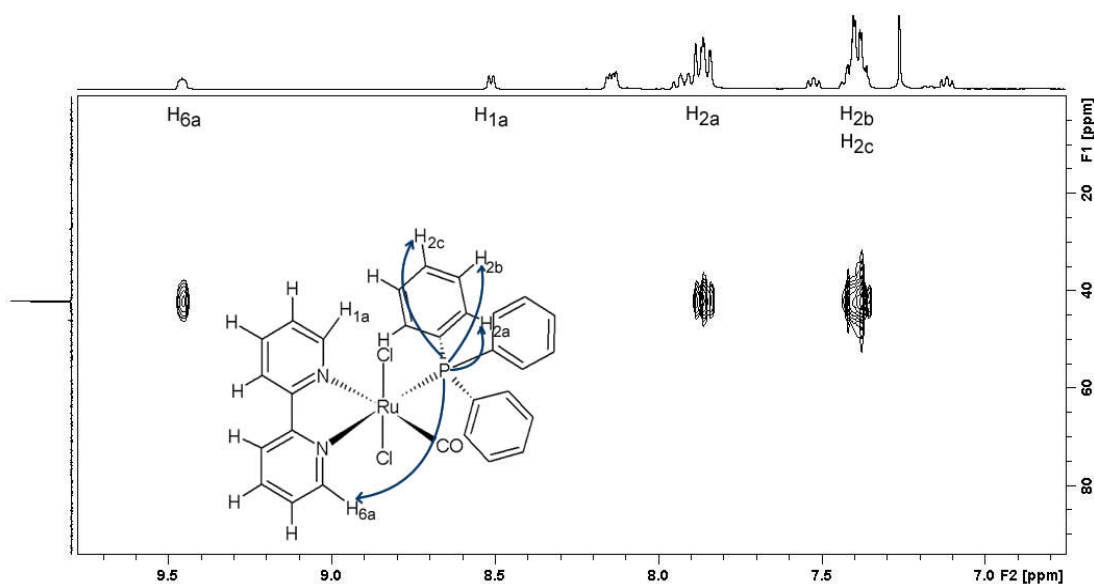
**Figura 23:** Atribuição dos deslocamentos químicos do composto *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(bipy)] através de RMN 2D: Experimento COSY.



**Figura 24:** Atribuição dos deslocamentos químicos dos carbonos do complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(bipy)] através de RMN 2D : HMBC e HSQC.

Além disso, o experimento heteronuclear de RMN HMBC <sup>1</sup>H – <sup>31</sup>P mostra os acoplamentos que o fósforo tem com núcleos de hidrogênio à longa distância. Neste caso, é possível observar possíveis acoplamentos entre o fósforo algum hidrogênio que esteja em posição *trans*.





**Figura 25: Conectividade de acoplamentos através de 2 ou 3 ligações através do espectro de HMBC  $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$  para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(bipy)].**

No espectro de RMN HMBC (Figura 25) é observado o acoplamento entre o átomo de hidrogênio *orto*-N em 9,42 ppm com o átomo de fósforo em 42 ppm. Esse acoplamento à longa distância indica a disposição do átomo de fósforo *trans* ao átomo de nitrogênio que possui esse hidrogênio em posição *orto*. Os outros acoplamentos observados são referentes aos hidrogênios aromáticos da fosfina, em 7,83 ppm e 7,38 e 7,42 ppm.

Na análise por nOe foi irradiado o hidrogênio em 9,42 ppm para verificar a presença de outros átomos de hidrogênio via espaço. Nesta proposta, com a fosfina em posição *trans* ao hidrogênio em 9,45 ppm da bipyridina, o esperado é a correlação deste hidrogênio somente com algum hidrogênio do próprio ligante bipy, visto que espacialmente, os hidrogênios aromáticos da fosfina estão distantes deste núcleo. O único sinal observado neste experimento é referente ao hidrogênio em 7,52 ppm, que está localizado ao lado do hidrogênio irradiado.

A irradiação do núcleo em 8,51 ppm resultou em duas interações: um sinal em 7,11 ppm, referente ao hidrogênio em posição *meta* da bipyridina, e outro em 7,83 ppm referente ao hidrogênio *orto* da fosfina. Estes dados estão em coerência a estrutura proposta para o complexo, como mostrado na Figura 26.

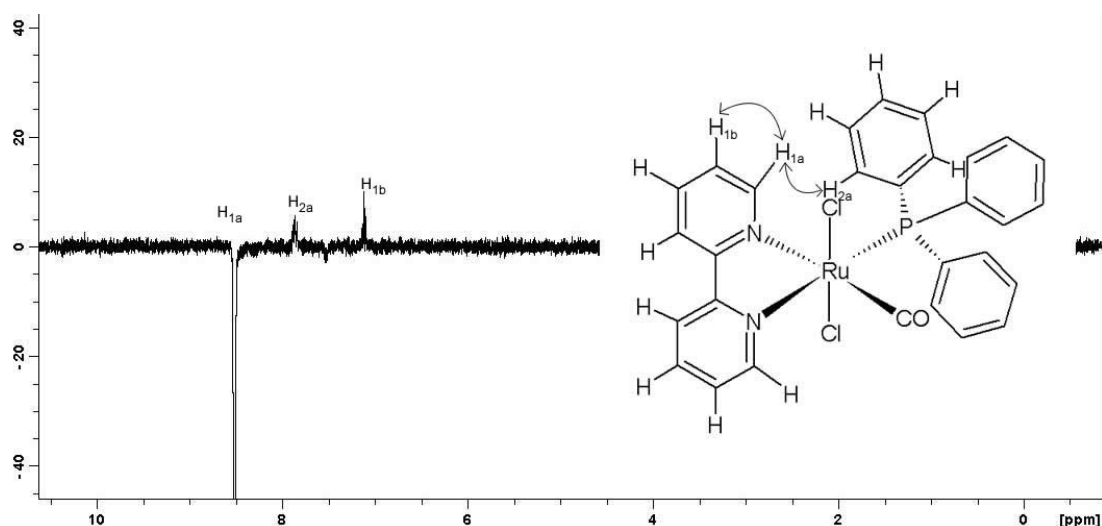
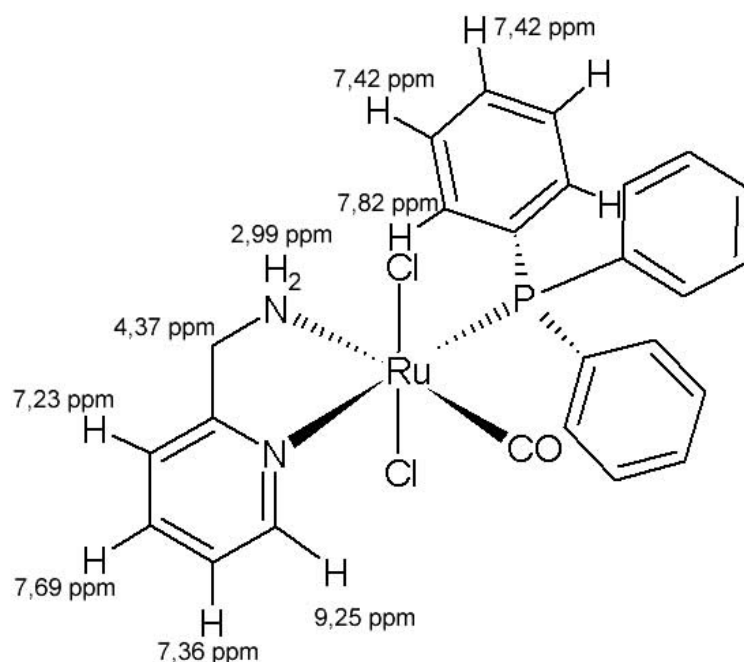


Figura 26: Espectro de nOe RMN para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(bipy)] em CDCl<sub>3</sub>.

Devido ao comportamento similar dos complexos com ligantes bipyridínicos (bipy, Me-bipy e bam), tanto nos espectros de <sup>1</sup>H quanto nos de <sup>31</sup>P, os experimentos em 2D não foram realizados para todos complexos.

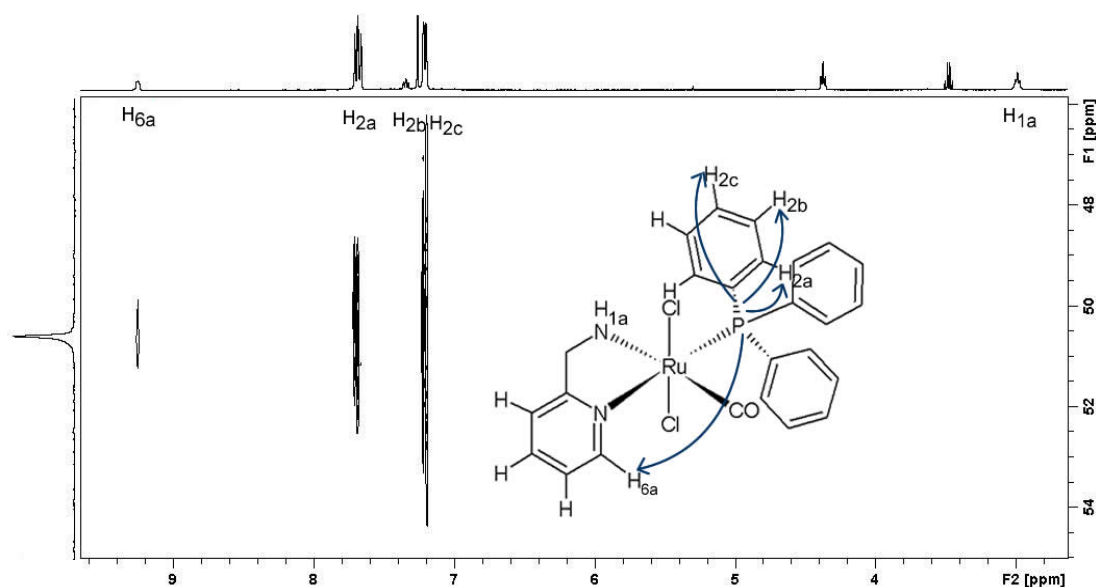
Os complexos com en e ampy apresentaram sinais com deslocamentos químicos mais elevados. No complexo com etilenodiamina é coerente a estrutura proposta, com os átomos de cloro mutuamente em *trans*, com o deslocamento químico observado no RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, pois o grupo NH<sub>2</sub> doador σ aumenta a densidade no metal, que pode efetuar uma retroligação com a fosfina mais efetiva. No complexo com ampy não existe a simetria C<sub>2</sub> do ligante, e isso gerou uma incerteza na estrutura da molécula: O fósforo poderia estar em posição *trans* ao grupo NH<sub>2</sub> ou *trans* ao anel piridínico. Assim, as correlações 1D e 2D foram realizadas para a caracterização do complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(ampy)] e *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(Ptol<sub>3</sub>)(ampy)] para tentar atribuir esta posição da fosfina nos complexos.

A atribuição dos hidrogênios do complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(ampy)] foi feita como descrito nas caracterizações anteriores, e os dados são apresentados na Figura 27.



**Figura 27:** Atribuição dos hidrogênios para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(ampy)].

Assim como nos experimentos realizados para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(bipy)], pela correlação <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P é possível se observar o acoplamento do núcleo de fósforo com os hidrogênios aromáticos da fosfina e o acoplamento com o núcleo de hidrogênio *orto*-Nitrogênio (Figura 28).



**Figura 28:** HMBC <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P do complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(ampy)].

O acoplamento forte a longa distância com o hidrogênio *orto*-piridínico condiz com uma estrutura onde a fosfina está em *trans* ao grupo piridínico do ligante ampy, visto que o acoplamento em *cis* com o hidrogênio da amina não é observado. Com

isso, foi realizada a análise de nOe para confirmar esta estrutura. Ao irradiarmos o hidrogênio *orto*-piridínico do ligante, observa-se somente uma correlação de fraca intensidade com o sinal de 7,34 ppm no espectro, atribuído ao hidrogênio *meta* do ligante ampy.

A irradiação no hidrogênio da amina em 2,99 ppm resultou em uma correlação fraca com o hidrogênio *orto* do anel aromático da fosfina em 7,82 ppm e do metileno da ampy em 4,37 ppm. Fortalecendo a evidência de que a fosfina está em posição *trans* ao átomo de nitrogênio imínico e *cis* à amina.

Nos experimentos realizados com o ligante fosfínico Ptol<sub>3</sub> todas as correlações encontradas foram iguais, com exceção da análise por nOe, que ao irradiar o sinal do hidrogênio da amina, em 2,99 ppm observamos, além da correlação com o sinal em 7,82 ppm do anel aromático da imina, uma correlação com a metila do grupo p-toluil, que está em 2,35 ppm.

Estes resultados concordam com os obtidos na espectroscopia vibracional na região do infravermelho, onde o estiramento da ligação CO do complexo contendo o ligante ampy é menor, pois nesta estrutura o ligante em posição *trans* ao CO é o NH<sub>2</sub>. Devido às propriedades  $\sigma$  doadoras deste ligante, ocorre o fortalecimento da interação rutênio-carbonilo, pois a competição por elétrons no metal neste caso torna-se mais favorável para o carbonilo.

No caso inverso, com CO *trans* ao nitrogênio piridínico, o esperado é um valor de energia do estiramento próximo ao encontrado para a série com ligantes diiminicos.

Para concluir os estudos de RMN desta série, a Tabela 4 apresenta os deslocamentos químicos referentes ao complexo com *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(en)].

**Tabela 4: Valores de deslocamentos químicos em <sup>1</sup>H RMN para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(en)].**

|                |            |          |          |          |          |
|----------------|------------|----------|----------|----------|----------|
| $\delta$ (ppm) | 7,9 a 7,3  | 3,54     | 3,05     | 2,82     | 2,50     |
| Multiplicidade | Multiplete | Tripleto | Tripleto | Tripleto | Tripleto |
| Integração     | 15         | 2        | 2        | 2        | 2        |

Os sinais encontrados em 2,82 e 2,50 ppm são característicos dos hidrogênios metilênicos do ligante en. Nos experimentos anteriores, nota-se o NH<sub>2</sub> *trans* ao carbonilo, este com deslocamento químico de 2,99 ppm (*trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(ampy)]). O deslocamento químico observado para este sinal do NH<sub>2</sub> no complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(en)] é de 3,05 ppm. O sinal em 3,54 pode ser atribuído ao grupo NH<sub>2</sub> que está em *trans* ao átomo de fósforo, devido ao *efeito trans estrutural* do fósforo, discutido anteriormente.

Durante a síntese dos complexos *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PR<sub>3</sub>)(NN)]; NN = bipy, Me-bipy, bam e R = PPh<sub>3</sub> e Ptol<sub>3</sub>, realizadas em MeOH, observou-se que, após separar o precipitado, uma solução amarela era obtida. Ao isolar essa solução, verificamos a presença de um simpleto no espectro de RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} próximos de 27,3 ppm (Tabela 5).

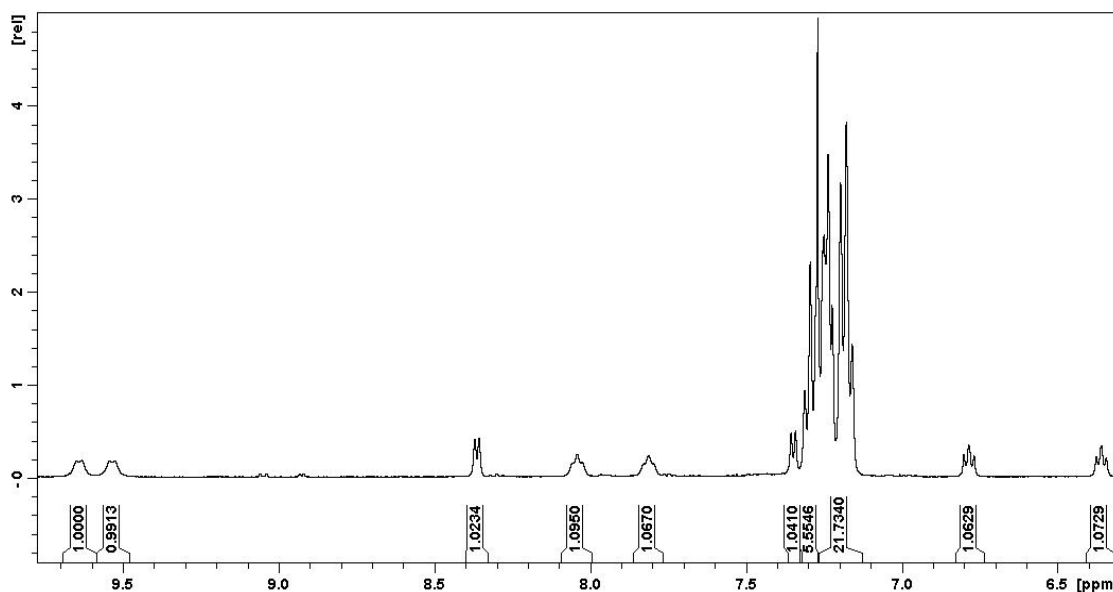
**Tabela 5: Dados de RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} para os complexos *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(NN)].**

| Ligante/PPh <sub>3</sub> | δ (ppm) |
|--------------------------|---------|
| bipy                     | 27,5    |
| Me-bipy                  | 27,3    |
| bam                      | 27,3    |

Ao deixar a amostra exposta à luz visível, notou-se o surgimento de dois novos sinais no espectro, em 46,0 ppm e 42,1 ppm, este último no mesmo deslocamento químico do complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(bipy)], indicando um possível isômero dos complexos discutidos anteriormente, *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PR<sub>3</sub>)(N-N)].

Para melhor entender o comportamento deste composto isolado, foi realizada a análise de RMN 2D para elucidação estrutural. Com isso utilizou-se o composto isolado da solução de reação (27,5 ppm) de formação do complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(bipy)].

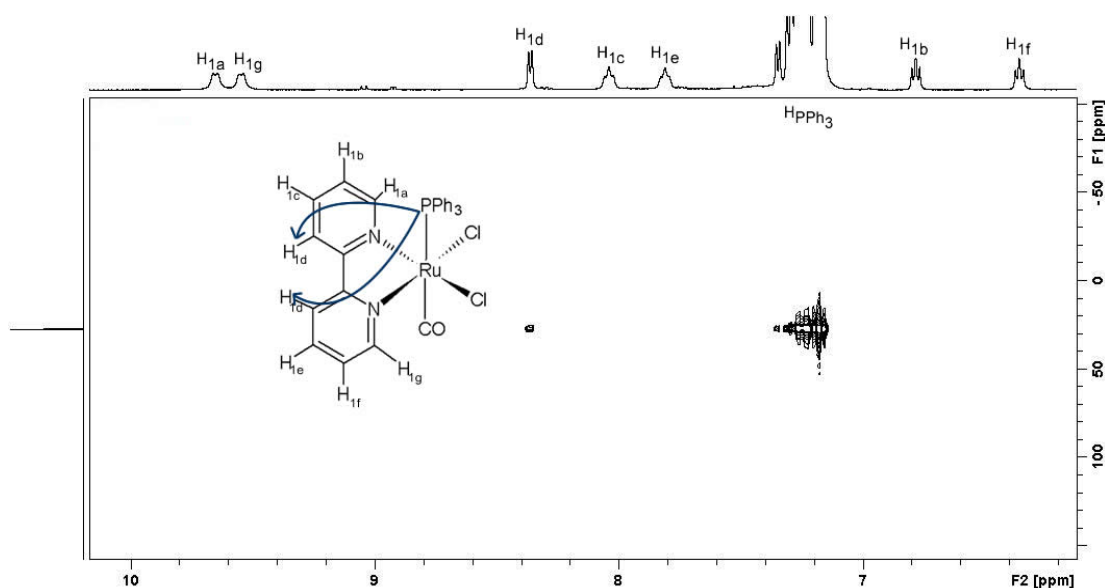
O espectro de RMN <sup>1</sup>H (Figura 30) possui os hidrogênios aromáticos da fosfina, além dos sinais da bipyridina, porém mais simétricos, sendo que a diferença de deslocamento químicos dos hidrogênios *orto* do anel é baixa quando comparado com o isômero *trans*.



**Figura 29: Espectro de RMN <sup>1</sup>H para o composto *cis,trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(bipy)].**

A integração dos sinais resultou em 8 hidrogênios da bipyridina, e mais 27 hidrogênios aromáticos da fosfina. A análise por HMBC correlaciona o núcleo de fósforo com o hidrogênio em 8,36 ppm, atribuídos aos hidrogênios H<sub>1d</sub> - *meta* interno do anel piridínico. A irradiação por nOe dos hidrogênios H<sub>1f</sub> em 6,35 ppm, H<sub>1b</sub> em 6,75 ppm e H<sub>1d</sub> em 8,36 ppm correlacionam com os hidrogênios aromáticos.

Nestes casos, existe a indicação de que o fósforo está em posição *cis* em relação aos dois átomos de nitrogênio, e, pela proximidade dos sinais em 9,55 ppm, indica que os grupos em *trans* à bipyridina têm um ambiente químico muito próximo ou equivalente.



**Figura 30: Espectro de HMQC para o complexo *cis,trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(bipy)] em CDCl<sub>3</sub>.**

As estruturas possíveis neste caso têm o fósforo *trans* carbonilo e fósforo *trans* cloro. Os deslocamentos químicos em 27,3 ppm e 46,0 ppm podem correlacionar com as estruturas com os átomos em *trans* cloro e *trans* carbonilo, respectivamente[74, 79].

Partindo de *t,t,t*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(dmf)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], é plausível que os complexos formados sejam os isômeros cineticamente favorecidos na reação, mas não termodinamicamente.

Primeiramente, ocorre a troca do solvente dmf por um dos pontos de coordenação do ligante N-N. Com isso, a molécula formada poderia seguir dois caminhos: A substituição de uma fosfina, formando o complexo com aos átomos de cloro em *trans* (Figura 32), ou a substituição de um dos átomos de cloro, formando um complexo catiônico. A formação dos outros isômeros observados pode ser consequência de fatores termodinâmicos, mas não cinéticos.

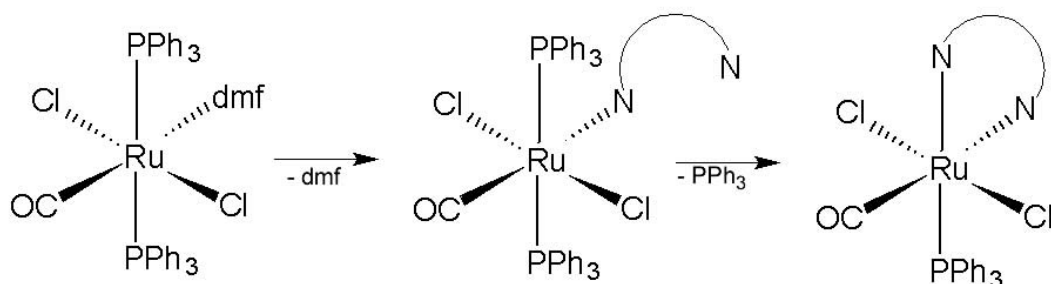


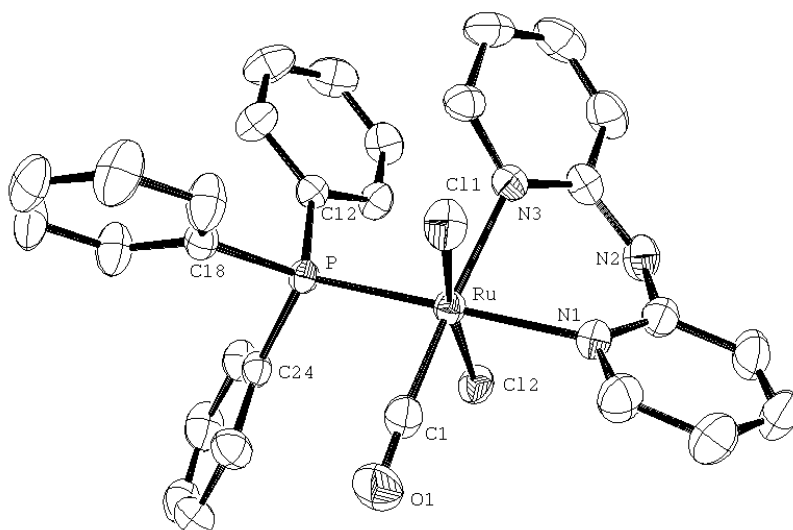
Figura 31: Esquema de formação dos complexos *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(NN)].

#### 4.1.3 Difração de raios X

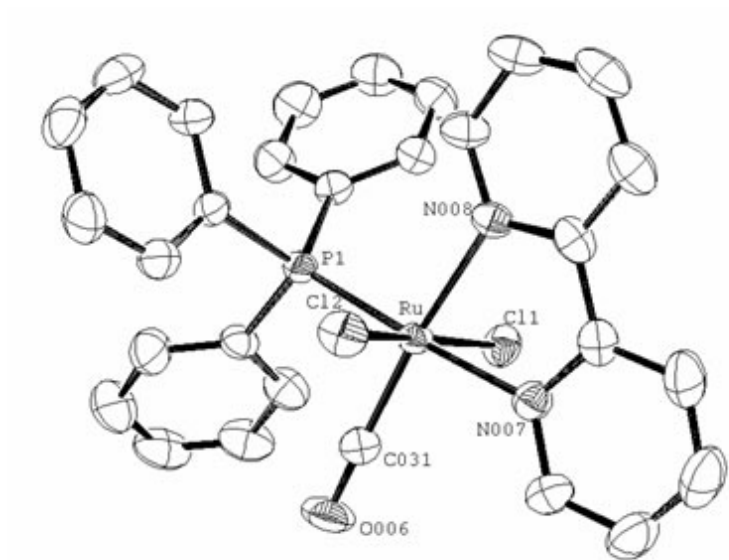
Dos cristais obtidos, somente um teve até o momento o refinamento finalizado, o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(bam)]. Os demais complexos, *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(bipy)], *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(Ptol<sub>3</sub>)(ampy)], e *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(Ptol<sub>3</sub>)(bipy)] estão em fase de refinamento dos solventes presentes em suas estruturas. Para estes últimos, não será possível discutir as distâncias e ângulos de ligação nos complexos, pois os valores ainda não são definitivos, as estruturas só demonstram a posição espacial dos átomos na molécula.

A cristalização dos complexos foi realizada pela evaporação lenta de uma solução de dcm/acetona ou MeOH/dcm.

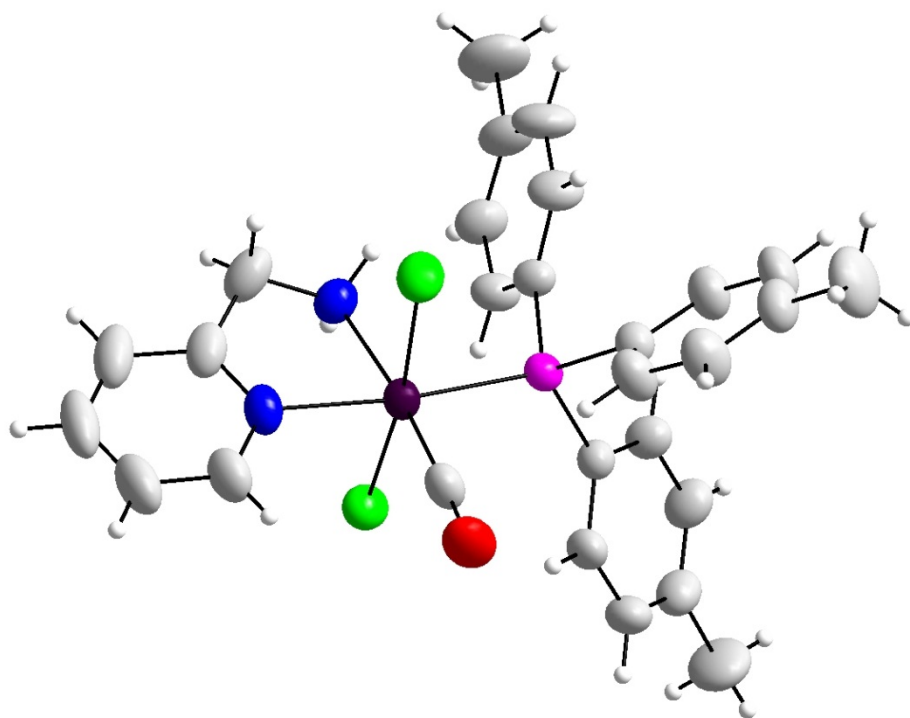
Na Figura 33, as estruturas obtidas por difração de raios X são apresentadas.



A

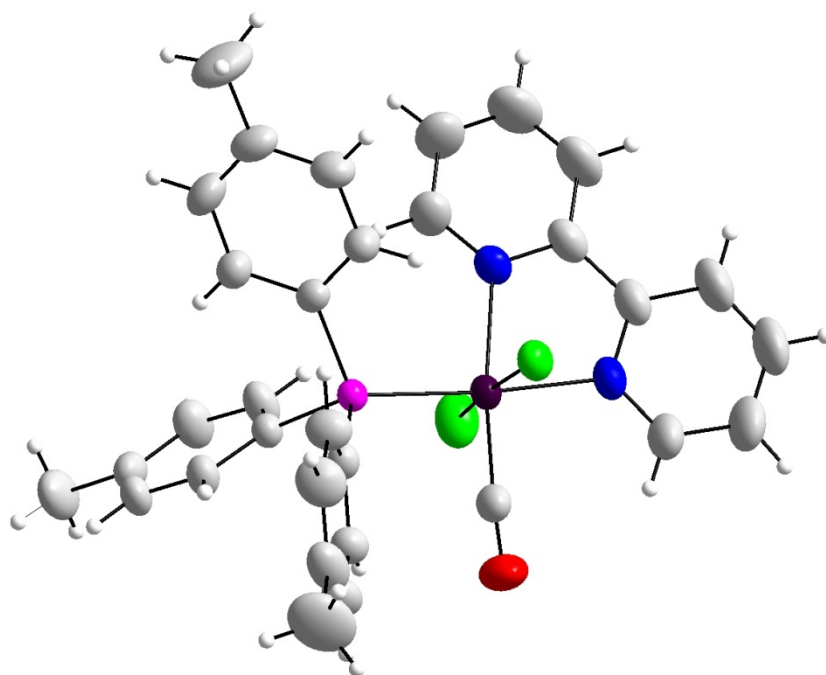


**B**



**C**





D

**Figura 32:** Estruturas de raios X para os complexos: **A:** *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(bam)]; **B:** *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(bipy)]; **C:** *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(Ptol<sub>3</sub>)(ampy)] ; **D:** *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(Ptol<sub>3</sub>)(bipy)].

A partir das estruturas foi possível definir a posição do carbonilo nos complexos. O carbonilo está em posição *cis* em relação à fosfina, e *trans* ao átomo N-piridínico, ou NH<sub>2</sub> no complexo com ampy ou en. As estruturas obtidas por difração de raios X condizem com os resultados obtidos nos experimentos de RMN em solução.

No complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(bam)], o cristal possui as características descritas na Tabela 6.

**Tabela 6: Dados cristalográficos e de refinamento para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(bam)].**

|                    |   |
|--------------------|---|
| Fórmula Molecular  | C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> PRu |
| Dimensão da cela   | a 9.4282(4) b 20.7522(7) c 14.8568(5)   |
| Ângulos da cela    | α 90 β 99.975(3) γ 90   |
| Volume da cela     | 2862.88   |
| Cor:               | Amarelo   |
| Temperatura        | 263 K   |
| Densidade          | 1.544   |
| Cela Unitária Z    | 4   |
| Grupo Espacial     | P 2 <sub>1</sub> /n   |
| Sistema cristalino | Prisma  |
| Fator R            | 0,443   |
| WR2                | 0,1015  |

Nas distâncias observadas para a ligação Ru-N1 e Ru-N3, observa-se que o comprimento da ligação Ru-N3 é maior do que a ligação Ru-N1. No primeiro caso, o ligante em *trans* é o carbonilo. O efeito *trans* termodinâmico do CO faz com que a interação do N3 diminua com o centro metálico, com isso, a distância esperada deve ser de valores acima dos observados com outros ligantes que não possuam este efeito de forma significativa.

Em complexos de estrutura similar, o mesmo fator é observado[80]. Já em sistemas como *cis,trans*-[Ru(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)]PF<sub>6</sub>, a distância de ligação Ru-N *trans* CO é menor que Ru-N *trans* hidreto. O hidreto como forte doador σ tem um alto efeito *trans* termodinâmico, devido a efeitos de polarização [23]. Neste caso, o hidreto induz uma alta polarização no centro metálico, repulsando o ligante em posição *trans* [81].

No RMN <sup>1</sup>H o hidrogênio ligado ao N3 está em uma região de deslocamento químico menor do que seu equivalente para o N1. Possivelmente pela menor interação do N3 com o metal. A retroligação nos orbitais π piridínicos do ligante é então diminuída, com isso, não existe um fator eletrônico considerável capaz de blindar de forma mais eficiente o núcleo deste hidrogênio.

No átomo N1 o efeito é inverso: existe a competição dos elétrons do metal por parte da fosfina e do anel piridínico. Observa-se que a ligação Ru-N1 é menor que Ru-N2, o que correlaciona com uma maior interação deste átomo com o metal,

considerando também que a fosfina possui um *efeito trans termodinâmico* intermediário.

A maior interação do nitrogênio com o metal causa, por efeito de indução, uma menor densidade eletrônica no hidrogênio *orto*, ou de outra forma, uma maior desproteção deste núcleo, que leva ao aumento do deslocamento químico.

O átomo N2, de hibridização  $sp^3$ , causa uma distorção no anel piridínico ao contrário da bipy, onde os dois anéis piridínicos encontram-se no mesmo plano. Considerando o plano formado entre os átomos de Ru-N1-N3, o átomo de N2 forma um ângulo de  $32,43^\circ$  em relação ao rutênio, e  $48,08^\circ$  em relação ao plano contendo a reta entre N1 e N3. Os valores de comprimento de ligação estão coerentes com valores obtidos na literatura, em complexos que possuem iminas e fosfinas [78, 82].

O ligante  $PPh_3$  livre possui uma distância de ligação com os átomos de carbono de 1,83 Å [83]. Os valores observados para o complexo estão na ordem de 1,838 Å, indicando que a fosfina possui uma forte interação com o centro metálico, especialmente através da retroligação  $\pi$ . No complexo, os valores encontrados estão de acordo com as distâncias observadas para a ligação P-C em complexos de rutênio [84], e para a ligação Ru-P, como em  $RuCl_2(PPh_3)_3$  [85] e  $[Ru(PMe_2Ph)_4(\eta^3-PhC_3CHPh)]PF_6$  [86].

Os dois átomos de cloro mutuamente em *trans* na molécula possuem comprimentos de ligação de 2,419 e 2,406 Å, para Cl1 e Cl2, respectivamente. Estes valores estão de acordo com estruturas similares observadas na literatura [84],[85]. O ângulo formado entre Cl1–Ru–Cl2 é de  $\theta=171,37^\circ$ , o que indica que os átomos de cloro não estão posicionados linearmente na estrutura da molécula, ocasionando uma distorção na estrutura. A presença dos anéis aromáticos da  $PPh_3$  afeta um dos átomos de cloro, repulsando o Cl1, onde o ângulo P-Ru-Cl1 é de  $102,12^\circ$  e P-Ru-Cl2 é de  $86,49^\circ$ . Para o Cl2, o ângulo menor que  $90^\circ$  pode ser resultado da repulsão que o nitrogênio central da bam (N2) pode aplicar ao Cl2, visto que existe o ângulo de  $32,43^\circ$  que este N2 têm com o plano formado entre os ligantes N1,N3 e Ru. De forma geral, a distorção encontrada neste ângulo não é incomum [87, 88].

A distância de ligação entre o rutênio e o carbono do CO é de 1,832 Å, valor que condiz com outras estruturas publicadas em diversos modelos de complexos [53],[89], similar ao encontrado no precursor do complexo, *t,t,t*- $[RuCl_2(CO)(dmf)(PPh_3)_2]$ , igual a 1,805 Å [70].

A distância para a ligação C-O no complexo é de 1,414 Å, e é relativamente maior do que o valor encontrado para a molécula de CO livre, 1,130 Å, correlacionando diretamente com o menor valor da energia do estiramento da ligação

CO. O valor maior da ligação C-O faz com que a vibração ocorra em menores energias.

Assim como nos átomos de cloro, os ângulos entre N3-Ru-C1 e N1-Ru-P deveriam ser lineares, porém os valores encontrados foram de 174,0° e 171,55° Å. O comprimento da ligação está próximo de valores encontrados para o complexo [RuCl<sub>2</sub>(CO)(terpy)] e complexos análogos [74, 90].

**Tabela 7: Valores de distância de ligação para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(bam)] obtidos por cristalografia de raios X monocristal.**

| Ligação: | Distância Å |
|----------|-------------|
| Ru-Cl1   | 2,419       |
| Ru-Cl2   | 2,406       |
| Ru-C1    | 1,832       |
| C1-O1    | 1,414       |
| Ru-P1    | 2,367       |
| Ru-N1    | 2,139       |
| Ru-N3    | 2,163       |
| P1-C12   | 1,835       |
| P1-C18   | 1,841       |
| P1-C24   | 1,838       |

**Tabela 8: Ângulos de ligação selecionados para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(bam)]:**

| Átomo 1 | Átomo 2 | Átomo 3 | Ângulo    |
|---------|---------|---------|-----------|
| Ru      | C1      | O1      | 175.4(3)  |
| Ru      | P       | C12     | 111.71(9) |
| Ru      | P       | C18     | 121.87(9) |
| Ru      | P       | C24     | 114.60(9) |
| P       | Ru      | N1      | 171.55(6) |
| P       | Ru      | Cl1     | 102,12(2) |
| P       | Ru      | Cl2     | 86,49(2)  |
| P       | Ru      | N3      | 94,96(6)  |
| P       | Ru      | C1      | 89,67(9)  |
| N3      | Ru      | N1      | 82,15(8)  |
| N3      | Ru      | Cl1     | 85,90(6)  |
| N3      | Ru      | Cl2     | 92,97(6)  |

|     |    |     |           |
|-----|----|-----|-----------|
| N3  | Ru | P   | 94,96(6)  |
| N3  | Ru | C1  | 174,0(1)  |
| N1  | Ru | C1  | 93,8(1)   |
| N1  | Ru | Cl2 | 85,74(6)  |
| N1  | Ru | P   | 171,55(6) |
| N1  | Ru | N3  | 82,15(8)  |
| N1  | Ru | Cl1 | 85,63(6)  |
| Cl2 | Ru | N1  | 85,74(6)  |
| Cl2 | Ru | N3  | 92,97(6)  |
| Cl2 | Ru | Cl1 | 171.37(2) |
| Cl2 | Ru | C1  | 91.19(9)  |
| Cl1 | Ru | N1  | 85.63(6)  |
| Cl1 | Ru | C1  | 89.33(9)  |
| Cl1 | Ru | N3  | 85.90(6)  |

#### 4.1.4 Voltametria Cíclica

As análises de voltametria cíclica são úteis para comparar a densidade eletrônica do centro metálico, em função da variação dos ligantes coordenados, assim como obter informações que podem ser úteis no mecanismo que ocorrerá a catálise. As análises foram realizadas em acetonitrila e DCM, sendo que todos os potenciais são referentes ao eletrodo Ag/AgCl. Nestas condições, o processo  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ , ocorre em 0,500 V. Todos os complexos apresentaram um processo reversível, atribuído ao processo  $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$ . Os dados obtidos estão representados na Tabela 9.

**Tabela 9: Dados de voltametria cíclica para os complexos da série *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PR<sub>3</sub>)(N-N)].**

| Ligante: | Ptol <sub>3</sub>    | PPh <sub>3</sub>     |
|----------|----------------------|----------------------|
|          | $E_{1/2} / \text{V}$ | $E_{1/2} / \text{V}$ |
| bipy     | 1,18                 | 1,27                 |
| Me-bipy  | 1,16                 | 1,24                 |
| bam      | 1,12                 | 1,19                 |
| ampy     | 1,20                 | 1,31                 |
| en       | 1,07                 | 1,16                 |

Realizados em solução de CH<sub>3</sub>CN e PTBA 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, a uma taxa de 100 mV.s<sup>-1</sup>.

Observa-se uma tendência do decréscimo do  $E_{1/2}$  com o aumento da basicidade do ligante N-N nos complexos. Devido à densidade eletrônica que esses ligantes transferem para o metal, quanto maior a densidade, menor é potencial, devido à facilidade de retirar elétrons de um centro metálico com uma maior densidade eletrônica.

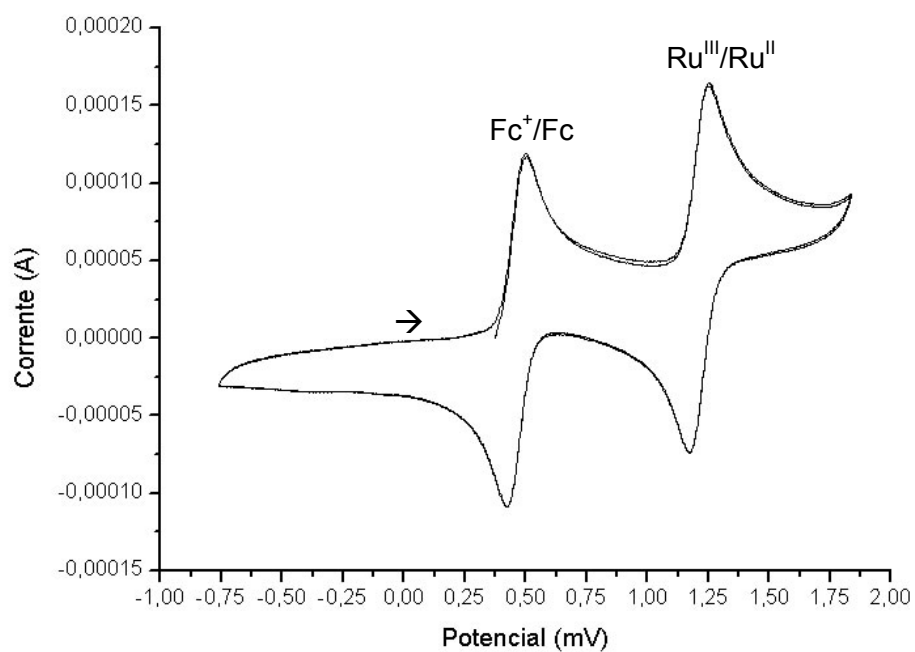
Somente com o ligante en observa-se um valor menor do que em relação aos ligantes piridínicos. A presença do ligante doador  $\sigma$  aumenta a densidade eletrônica no centro metálico, facilitando o processo  $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$ .

Na variação da fosfina a presença da  $\text{Ptol}_3$  diminui os valores de  $E_{1/2}$ , a fosfina mais básica causa um aumento da densidade eletrônica no metal.

Os valores dos potenciais próximos a 1,3 V são decorrentes da presença do monóxido de carbono coordenado. Em complexos similares, sem o grupo CO coordenado, por exemplo, para complexos de fórmula *cis,trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-N})]$ , os valores encontram-se entre 0,3 V e 0,4 V [78]. O aumento destes potenciais é consequência da capacidade do monóxido de carbono retirar elétrons do metal através da retroligação, diminuindo a densidade eletrônica no rutênio. Outros ligantes receptores  $\pi$ , como as iminas, favorecem o aumento dos potenciais para o processo  $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$  [74, 76].

Nestes potenciais mais elevados, a carga eletrônica possivelmente é deslocada para os ligantes  $\pi$ -receptores, e no caso das fosfinas e das iminas, o carbono  $\text{sp}^2$  ligado a estes átomos favorece a deslocalização da densidade eletrônica [84]. Nos complexos *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PR}_3)(\text{en})]$ , a presença do carbono  $\text{sp}^3$  ligado à amina pode correlacionar com os valores menores [91].

O potencial mais anódico encontrado para o complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PR}_3)(\text{ampy})]$  pode ser atribuído ao fato de que o ligante  $\text{NH}_2$ , *trans* CO, realiza somente a ligação  $\sigma$ , não retirando elétrons do metal por retroligação. Com isso, o CO dispõe de uma maior densidade eletrônica do metal para a realização da retroligação, deixando o centro metálico com uma menor densidade eletrônica [79].



**Figura 33: Voltamograma cíclico para o composto *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(bipy)], o processo em 0,500 V é referente ao par Fc<sup>+</sup>/Fc.**

## 4.2. Complexos da série $p,t$ -[Ru(CO)(P)(tren)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> - P = PPh<sub>3</sub>, Ptol<sub>3</sub>.

### 4.2.1 Análise por RMN

Os complexos de fórmula  $p,t$ -[Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)(tren)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> apresentaram um simpleto e um hepteto, relacionado ao contra-íon PF<sub>6</sub>, no espectro de RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}. A integração destes sinais resultou em uma proporção de 1:2 (Fosfina:PF<sub>6</sub>) para o complexo.

O espectro de hidrogênio realizado em D<sub>2</sub>O apresenta os sinais do ligante tren bem alargados, devido à rápida troca D/H que pode ocorrer com os hidrogênios NH<sub>2</sub> do ligante, além da vibração que os hidrogênios metilênicos do ligante tren podem realizar. Não foi possível atribuir a multiplicidade dos sinais resultantes, mas a integral dos sinais comprovou a existência de 15 hidrogênios aromáticos para o complexo  $p,t$ -[Ru(CO)(PPh<sub>3</sub>)(tren)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> e 21 hidrogênios aromáticos para  $p,t$ -[Ru(CO)(Ptol<sub>3</sub>)(tren)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, sendo coerentes com as fórmulas propostas. Os 18 hidrogênios do ligante tren foram observados na região de 2,38 ppm a 4,71 ppm em ambos os complexos.

Devido à presença de sinais largos no espectro, realizou-se a análise de RMN a baixa temperatura, para verificar se os sinais seriam desdobrados, como demonstrados na Figura 35 para o complexo  $p,t$ -[Ru(CO)(PPh<sub>3</sub>)(tren)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>.

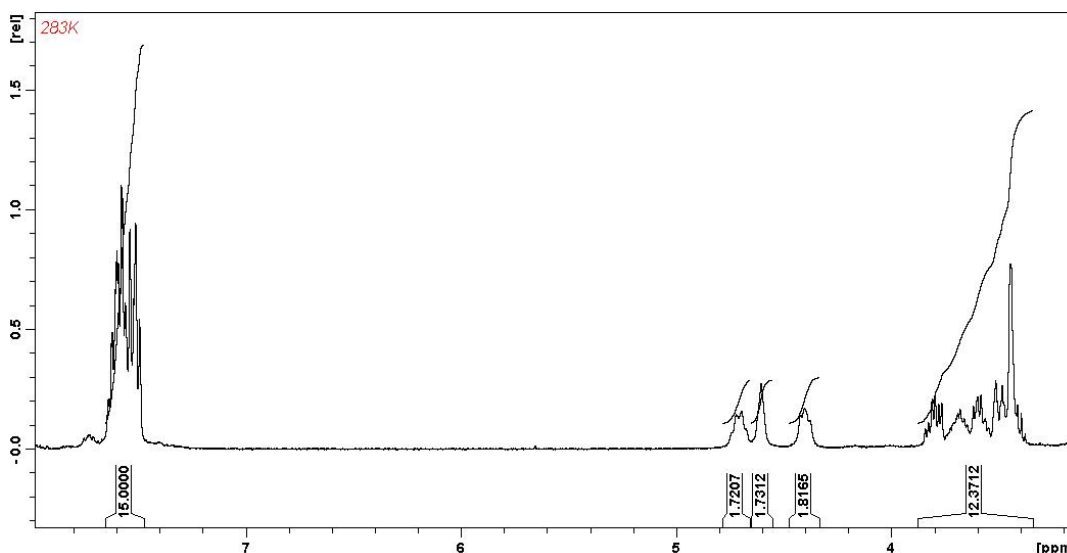
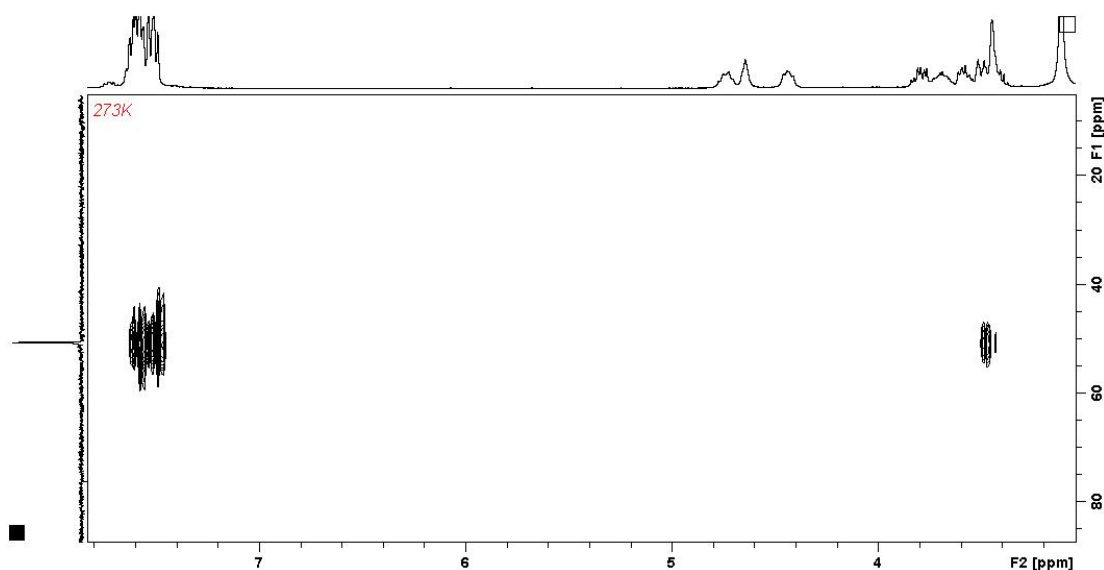


Figura 34: Espectro de RMN <sup>1</sup>H para o complexo  $p,t$ -[Ru(CO)(PPh<sub>3</sub>)(tren)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> em acetona-*d*<sub>6</sub>, a 283K.



O experimento foi realizado para ambos os complexos, a temperatura de 283K e 273K. Foi observado um desdobramento dos sinais, mas não com uma multiplicidade definida. A Figura 35 apresenta o espectro de *p,t*-[Ru(CO)(PPh<sub>3</sub>)(tren)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> com as suas respectivas integrais para cada conjunto de sinais. As integrais condizem com a proposta de 12 hidrogênios aromáticos, 6 hidrogênios NH<sub>2</sub> e 12 hidrogênios metilênicos. No complexo *p,t*-[Ru(CO)(Ptol<sub>3</sub>)(tren)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> são também observado os sinais referentes aos três substituintes metílicos do ligante Ptol<sub>3</sub>, em 2,5 ppm.



**Figura 35: Espectro de RMN HMQC em acetona-*d*6 para o complexo [Ru(CO)(PPh<sub>3</sub>)(tren)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>.**

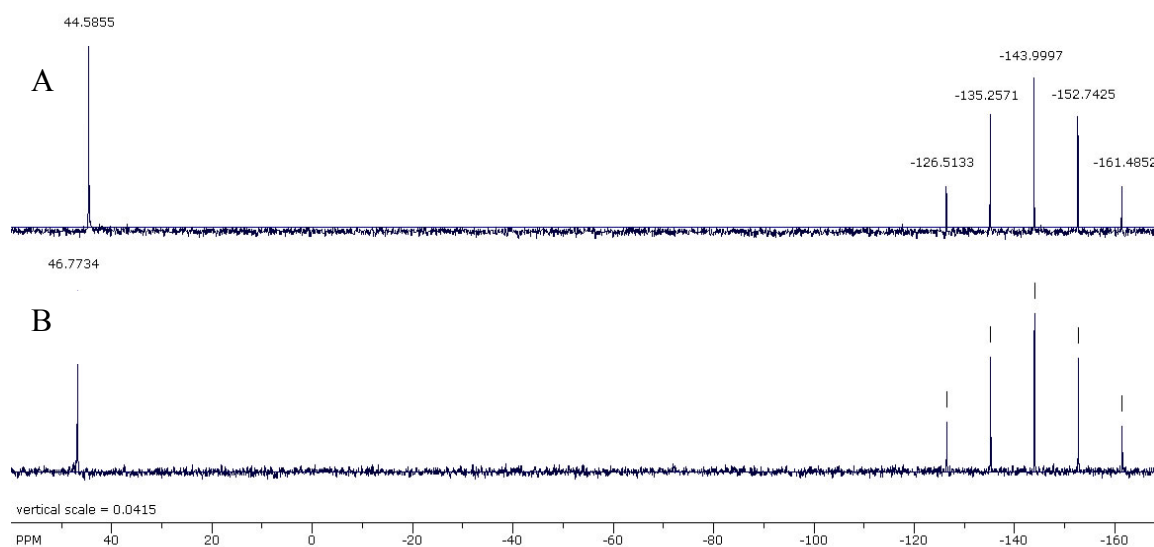
No espectro de HMBC, Figura 36, para o complexo *p,t*-[Ru(CO)(PPh<sub>3</sub>)(tren)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, foi observada a correlação do fósforo com somente um conjunto de sinais referentes aos hidrogênios metilênicos do ligante tren.

Não existe uma correlação visível com os sinais referentes aos hidrogênios NH<sub>2</sub>, entre 4,70 e 4,30 ppm. Com isso, temos a indicativa de que o fósforo está *trans* ao nitrogênio central da molécula (que não possui nenhum hidrogênio ligado diretamente), e o carbonilo *trans* a um grupo NH<sub>2</sub>, resultando no isômero *p,t*-[Ru(CO)(PPh<sub>3</sub>)(tren)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>.

Nos espectros de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN dos complexos, observa-se somente um simpleto do único fósforo presente na molécula, os espectros são apresentados na Figura 37 e seus deslocamentos químicos na Tabela 10.

**Tabela 10: Deslocamentos químicos de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para os complexos da série  $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PR}_3)(\text{tren})](\text{PF}_6)_2$  em acetona- $d_6$ .**

| Complexo  | Deslocamento ( $\delta$ , ppm) |
|---|--------------------------------|
| $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{tren})](\text{PF}_6)_2$  | 46,77 (s)                      |
| $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{Ptol}_3)(\text{tren})](\text{PF}_6)_2$ | 44,59 (s)                      |



**Figura 36: Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  em acetona- $d_6$  para os complexos de fórmula  $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{P})(\text{tren})](\text{PF}_6)_2$ . A: complexo com  $\text{Ptol}_3$ ; B: complexo com  $\text{PPh}_3$ .**

Observa-se um deslocamento químico menor do complexo com  $\text{Ptol}_3$ . As metilas do ligante  $\text{Ptol}_3$  aumentam a densidade eletrônica resultante no átomo de fósforo, protegendo o sinal e diminuindo o seu deslocamento químico.

#### 4.2.2 Análise por espectroscopia vibracional

A presença do número de onda da ligação CO no espectro de infravermelho foi observada em 1980 e 1968  $\text{cm}^{-1}$  para os complexos  $p,t$ - $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{tren})](\text{PF}_6)_2$  e  $p,t$ - $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{Ptol}_3)(\text{tren})](\text{PF}_6)_2$ , respectivamente. Os valores estão apresentados na Tabela 11.

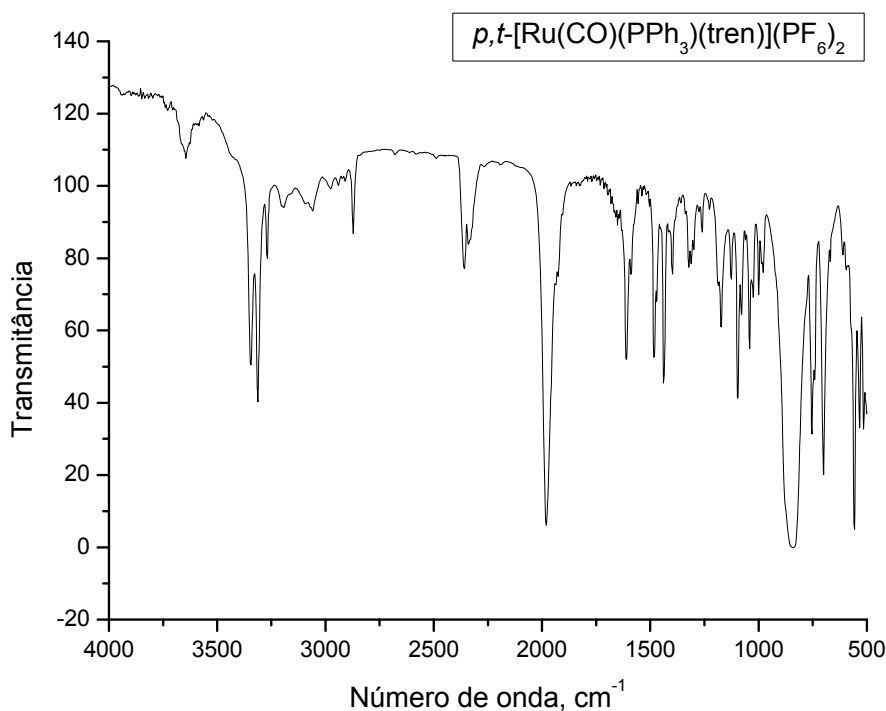
Observa-se uma diminuição da energia vibracional da ligação C-O com o aumento do caráter básico da fosfina coordenada. Em ambos os casos, ocorre a competição com o carbonilo por elétrons do metal, e no ligante  $\text{Ptol}_3$ , a carga eletrônica disponível no átomo de fósforo é maior. O aumento da doação de elétrons na ligação sigma com o metal com o ligante  $\text{Ptol}_3$  tende a ser maior. A ligação sigma

mais forte acarreta em um aumento da densidade eletrônica no metal, assim como uma retroligação mais efetiva. Como consequência, a disposição de elétrons para a retroligação com o CO torna-se mais favorável, aumentando a interação metal-carbonilo e diminuindo o estiramento da ligação C-O.

Os valores mais e levados em comparação aos complexos da série *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PR<sub>3</sub>)(NN)] podem ser em função do caráter mais positivo do rutênio na série *p,t*-[Ru(CO)(P)(tren)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. Nesta série, o metal dispõe de uma menor densidade eletrônica para realizar a retroligação com o carbonilo, aumentando a força de ligação do C-O.

**Tabela 11: Valores da energia do estiramento CO nos complexos de fórmula [Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)(tren)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> em pastilha de KBr.**

| Complexo   | $\nu \text{ cm}^{-1}$ |
|--|-----------------------|
| Ru(CO)(tren)(PPh <sub>3</sub> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>  | 1980                  |
| Ru(CO)(tren)(Ptol <sub>3</sub> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> | 1968                  |



**Figura 37: Espectro vibracional para o complexo *p,t*-[Ru(CO)(PPh<sub>3</sub>)(tren)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> em pastilha de KBr.**

#### 4.3. Complexos da série $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{NN})]\text{Cl}$ . NN – bipy, Me-bipy, bam, fen, ampy.

Nesta série, foi estudado o comportamento dos complexos em relação à presença de um hidreto coordenado ao rutênio. Partindo do complexo precursor, *cis*- $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ . Inicialmente o objetivo era sintetizar complexos com a fórmula  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)(\text{N-N})]$ , através da substituição de duas fosfinas. Porém, os dados de RMN  $^1\text{H}$  (seção 4.3.2.) sugerem a presença de duas trifenilfosfinas coordenadas ao metal.

##### 4.3.1 Análise por espectroscopia vibracional

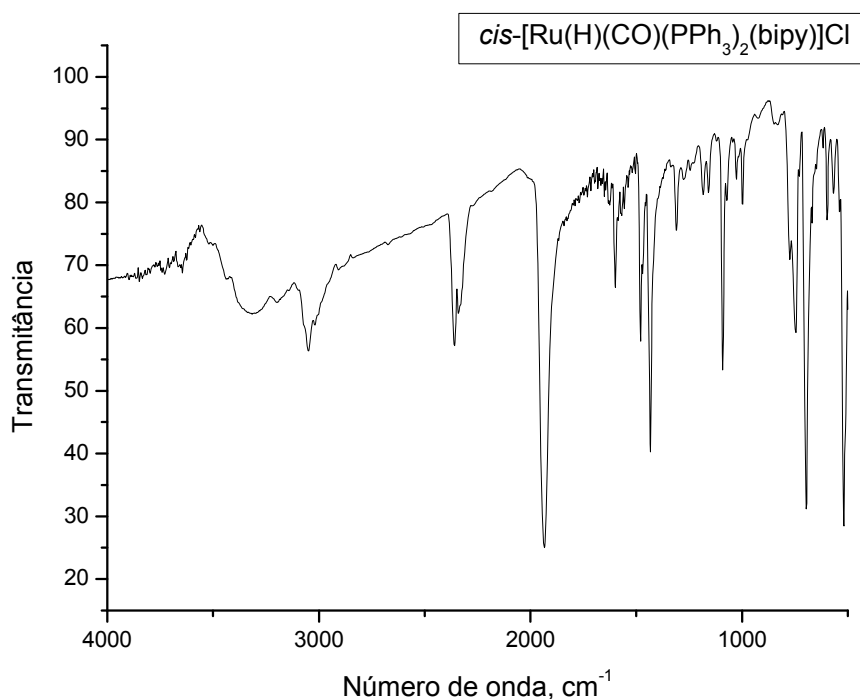
Os espectros vibracionais apresentam as bandas para o estiramento CO e Ru-H sobrepostas, próximas de  $1935\text{ cm}^{-1}$ , conforme a Tabela 12.

Nesta série, além da presença do estiramento da ligação C-O, de intensidade forte, existe a presença do ligante hidreto, que possui uma energia do estiramento da ligação Ru-H próxima ao do CO, porém, de intensidade média. Como as duas bandas se sobrepuseram, não foi possível atribuir os valores para cada estiramento, vê-se apenas uma banda de intensidade alta e bem alargada. Na Figura 39 está apresentado o espectro do complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{bipy})]\text{Cl}$ .

**Tabela 12: Valores aproximados para números de onda das ligações CO e Ru-H nos complexos da série *cis*- $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{N-N})]\text{Cl}$  em pastilha de KBr.**

| L =     | $\nu\text{ cm}^{-1}$ |
|---------|----------------------|
| bipy    | 1934                 |
| Me-bipy | 1935                 |
| fen     | 1942                 |
| bam     | 1932                 |
| ampy    | 1936                 |

As energias dos estiramentos seguem uma relação com a basicidade do ligante ( $\text{bam} < \text{bipy} < \text{fen} < \text{Me-bipy}$ ). Com o aumento da basicidade, observa-se um aumento nas energias do CO, devido ao enfraquecimento da ligação Ru-CO que ocorre pela competição com o ligante N-N coordenado, assim como observado em grande parte nos complexos da série *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PR}_3)(\text{NN})]$ .



**Figura 38: Espectro vibracional para o complexo *cis*-[Ru(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)]Cl em pastilha de KBr.**

#### 4.3.2 Análise por RMN

O espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  apresenta um simpleto para todos os complexos da série, contudo, não é possível, neste caso, somente por esta análise detectar a quantidade de fósforos coordenados ao rutênio.

A constatação da presença de dois ligantes PPh<sub>3</sub> coordenados foi feita através do espectro de RMN  $^1\text{H}$  dos complexos. De forma geral, o hidreto pode ter o seu deslocamento químico negativo no espectro de RMN  $^1\text{H}$ , devido à alta densidade eletrônica presente neste ligante, que blinda o núcleo de forma bastante efetiva.

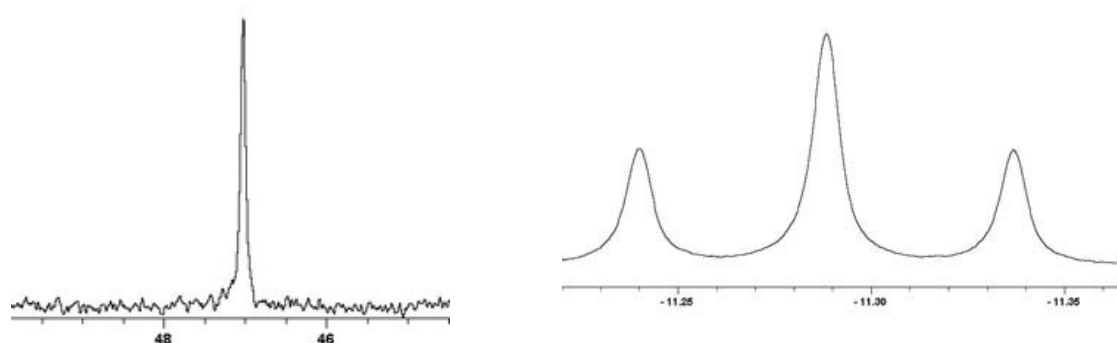
O acoplamento  $^2J_{\text{H-P}}$  pode indicar, através de sua multiplicidade, a quantidade de núcleos de fósforo que o hidreto está acoplando. Na presença de somente uma fosfina coordenada, é esperada a observação de um duplete, de intensidade 1:1 (H:P). Nos complexos estudados, é observado um tripleto, que condiz com a presença de dois núcleos de fósforo equivalentes.

A Tabela 13 apresenta os valores dos deslocamentos químicos no RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  e as constantes de acoplamento  $^2J_{\text{H-P}}$  para a série *cis*-[Ru(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N-N)]Cl. A Figura 40 mostra o simpleto observado no espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  e o tripleto na

região do hidreto no espectro de  $^1\text{H}$ , para o complexo *cis*-[Ru(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Me-bipy)]Cl.

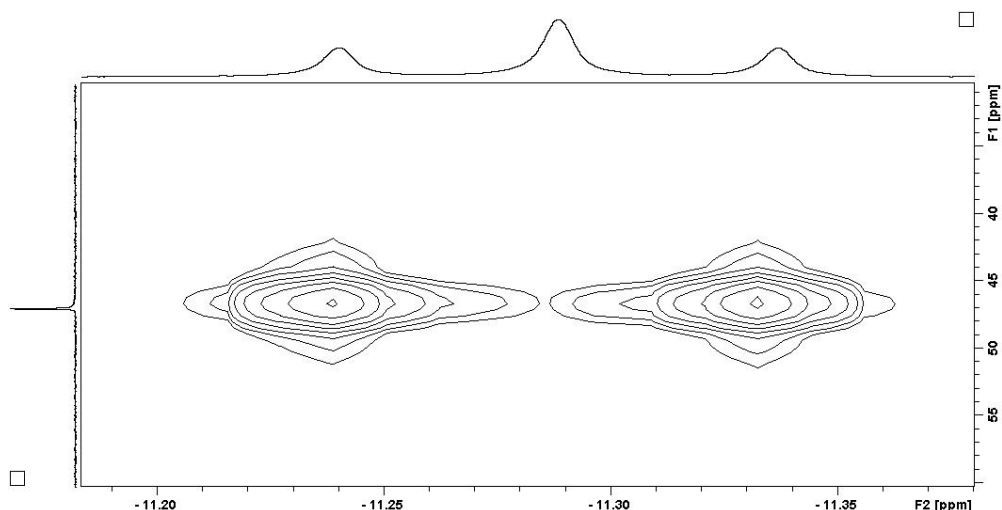
**Tabela 13: Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento no RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  e  $^1\text{H}$  para os complexos de fórmula *cis*-[Ru(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NN)]Cl.**

| <i>cis</i> -[Ru(H)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (L)]Cl | $\delta$ (ppm) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ | $\delta$ (ppm) $^1\text{H}$ (hidreto)  |
|---|--|--|
| L = bipy  | 46,5 (s)                                     | -11,3 (t) $^2J_{\text{P-H}}=19,8$ Hz   |
| L = Me-bipy   | 47,3 (s)                                     | -11,3 (t) $^2J_{\text{P-H}}= 19,7$ Hz  |
| L = fen   | 47,6 (s)                                     | -12,3 (t) $^2J_{\text{P-H}} = 19,5$ Hz |
| L = bam   | 46,7 (s)                                     | -11,2 (t) $^2J_{\text{P-H}} = 19,3$ Hz |
| L = ampy  | 46,2 (s)                                     | -11,3 (t) $^2J_{\text{P-H}} = 20,1$ Hz |



**Figura 39: Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (esquerda) e a faixa do hidreto no RMN  $^1\text{H}$  (direita) em acetonitrila-*d*<sub>3</sub> para o complexo *cis*-[Ru(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Me-bipy)]Cl.**

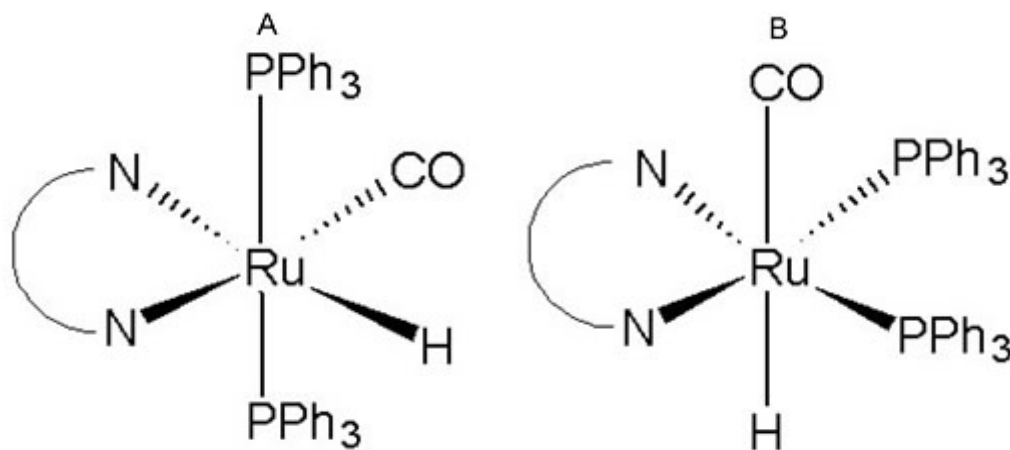
Os valores das constantes de acoplamento ( $^2J_{\text{H-P}}$ ) estão de acordo com os núcleos de fósforo em posição *cis* ao hidreto[54]. A correlação heteronuclear HMQC  $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$  apresenta o acoplamento do hidreto com o fósforo, conforme mostrado na Figura 41.



**Figura 40: Espectro de HMBC 400 MHz  $^1\text{H}$  –  $^{31}\text{P}$  do complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{Me-bipy})]\text{Cl}$  em acetonitrila- $d_3$ .**

Na Figura 41 observam-se dois acoplamentos do simpleto no espectro de  $^{31}\text{P}$  correlacionando com o hidreto no  $^1\text{H}$ . Esta informação correlaciona com a presença de dois núcleos de fósforos coordenados à molécula.

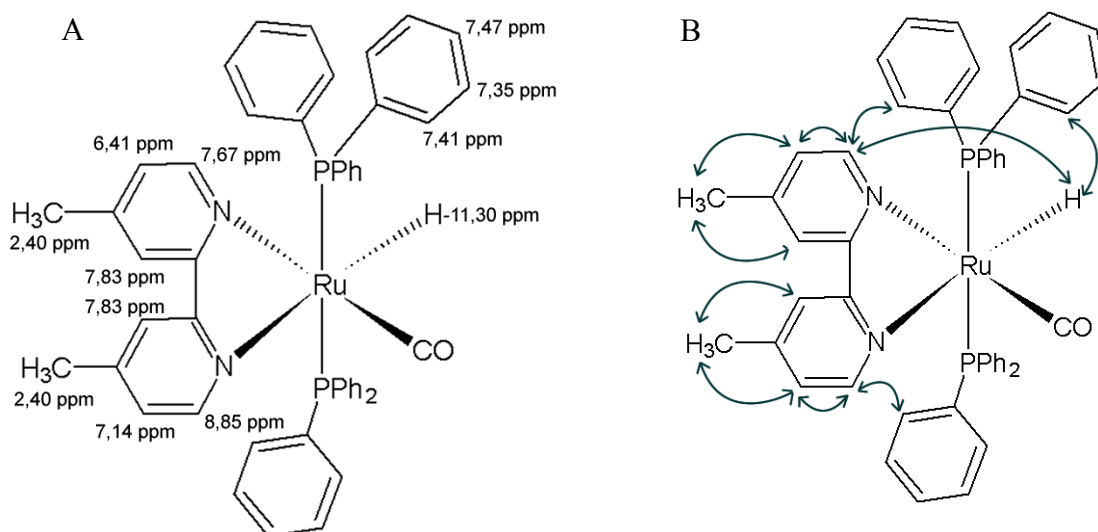
As possíveis estruturas para os complexos de fórmula  $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{N-N})]\text{Cl}$  estão apresentados na Figura 42.



**Figura 41: Possíveis estruturas para os complexos de fórmula  $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{NN})]\text{Cl}$ .**

A elucidação estrutural dos complexos foi realizada através das análises de HMQC, COSY e nOe. Neste caso, foi selecionado o complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{Me-bipy})]\text{Cl}$  para as análises.

A atribuição dos hidrogênios do complexo *cis*-[Ru(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Me-bipy)]Cl foi feita através da análise do espectro de COSY e <sup>1</sup>H. A atribuição é mostrada na Figura 43 A.



**Figura 42: (A) Atribuição dos hidrogênios para o complexo [Ru(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Me-bipy)]Cl em acetonitrila-*d*<sub>3</sub>; (B) Correlações entre os hidrogênios da molécula realizada por nOe em acetonitrila-*d*<sub>3</sub>.**

A atribuição dos hidrogênios da fosfina entre 7,35 ppm e 7,47 ppm resultou em 30 hidrogênios, coerente com duas fosfinas coordenadas.

A análise por nOe de [Ru(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Me-bipy)]Cl também foi realizada, ilustrado na Figura 43 B.

Ao irradiar o hidreto, o espectro resultante apresenta um sinal em 7,67 ppm referente ao hidrogênio *orto*-piridínico do ligante Me-bipy, além do sinal em 7,41 ppm referente ao hidrogênio *orto*-aromáticos da PPh<sub>3</sub>, o que sugere que este a estrutura proposta na Figura 42 A. A irradiação do hidrogênio *orto*-piridínico em 8,85 ppm resulta na interação com o hidrogênio em 7,14 ppm, vizinho ao irradiado, e 7,41 ppm, da PPh<sub>3</sub>. A irradiação dos hidrogênios *meta*-piridínicos em 7,38 ppm correlaciona somente com os hidrogênios da metila, em 2,40 ppm. Irradiando o sinal do hidrogênio *meta*-piridínico em 7,14 ppm, observou-se a correlação com o sinal em 8,85 ppm e 2,40 ppm, do hidrogênio *orto*-piridínico e do hidrogênio da metila, respectivamente. Por ultimo, a irradiação do hidrogênio em 6,41 ppm resultou na interação com o hidrogênio *orto*-piridínico em 7,67 ppm e os hidrogênios da metila, em 2,40 ppm.

Como os sinais dos ligantes N-N apresentam deslocamentos químicos distintos, é esperado que os dois ligantes em *trans* aos átomos de nitrogênio não sejam equivalentes. Como não foi observado o acoplamento dos fósforos com os hidrogênios *orto* dos anéis piridínicos na análise de HMQC, não é coerente a estrutura



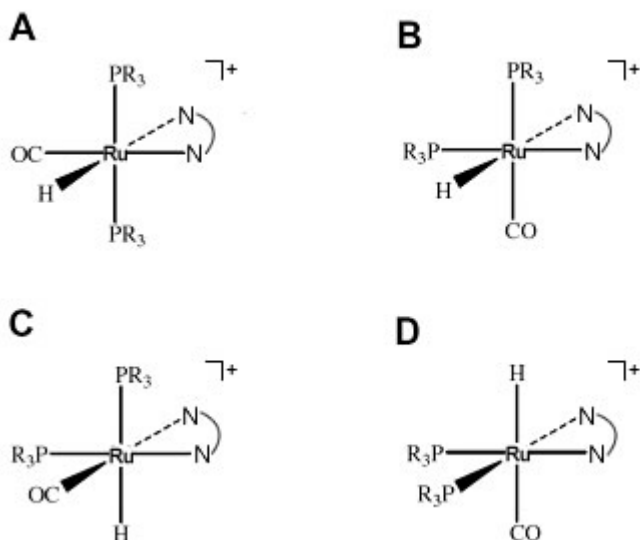
mostrada na Figura 42 - B, com os dois átomos de fósforo em *trans* ao ligante piridínico.

Outro fator que indica a estrutura proposta, são os dados obtidos com o complexo  $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{ampy})]\text{Cl}$ . Neste caso, o espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  apresenta também somente um simpleto, sugerindo um ambiente magnético equivalente para os dois núcleos de fósforo. No caso de fósforos mutuamente em *trans*, aos átomos de nitrogênio não equivalentes resultariam em um espectro com conjunto de dois dupletos.

Algumas dificuldades em relação aos solventes para análise foram encontradas. Os espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  quando feitos em dcm apresentavam somente um sinal, porém, com a utilização de  $\text{CDCl}_3$  apareciam novos sinais. Nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  surgiam mais 2 sinais referentes ao hidreto. Devido a estes problemas, não foi possível realizar os experimentos de RMN 2D e nOe para o complexo  $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{ampy})]\text{Cl}$ . Possivelmente neste caso o complexo reage com o solvente  $\text{CDCl}_3$ , formando um complexo com cloro coordenado.

Através da experiência anterior com a série *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PR}_3)(\text{ampy})]$ , pode-se especular que o CO está *trans* ao  $\text{NH}_2$ , visto que as energias do estiramento da ligação CO está coerente com os resultados obtidos com os complexos da série anterior.

Quanto a todos os isômeros possíveis, existem quatro para estes complexos, ilustrados na Figura 44.



**Figura 43: Estruturas de complexos de fórmula  $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{N-N})]^+$ .**

Em complexos de fórmula  $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{PR}_3)(\text{O-O})]$  as energias relativas dos isômeros obtidos por cálculos de DFT mostram que o isômero A, é o de menor energia ( $\text{A} < \text{C} < \text{B} < \text{D}$ ) neste caso, para as estruturas observadas neste conjunto de ligantes

bidentados com oxigênio, e também observado em complexos análogos com ligantes NN como a bipy e fen [49, 55].

Com base nestes dados termodinâmicos e as estruturas cristalográficas publicadas para o complexo *cis*-[Ru(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(fen)]Cl e *cis*-[Ru(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)]PF<sub>6</sub> entre outros análogos [49, 51, 53], aliado com as informações obtidas nos experimentos de RMN, a possível estrutura destes complexos é das fosfinas dispostas em posição *trans*.

Algumas séries de complexos com fosfinas em *trans*, como em [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NN)] e [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N)<sub>2</sub>] apresentam deslocamentos químicos menores dos encontrados nesta série [78]. Os aumentos dos deslocamentos químicos podem estar correlacionados com a carga positiva dos complexos, que aumenta a interação  $\sigma$  das fosfinas coordenadas, desprotegendo estes núcleos.

Apesar de dois complexos desta série já terem sido publicados, inclusive um deles recentemente, ainda não existem relatos da atividade catalítica destes complexos frente à redução de cetonas [49, 51, 53].

#### 4.3.3. Análise de condutividade molar

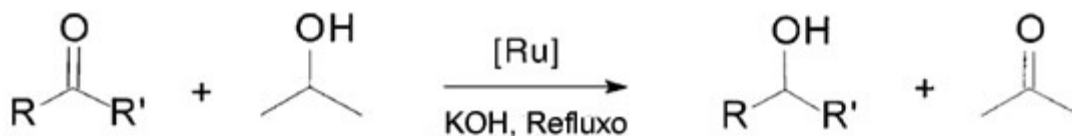
Os experimentos de condutividade para esta série foram realizados em dcm, sendo que todos com complexos apresentaram condutividade que está dentro da faixa de eletrólito na proporção 1:1 (Tabela 14), mesmo o complexo com o ligante ampy, que apresentou um valor muito menor do que em relação aos outros complexos, porém, dentro do limite aceitável [92, 93].

**Tabela 14: Valores de condutividade molar para os complexos de fórmula *cis*-[Ru(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N-N)]Cl.**

| Ligante N-N | Condutividade (25 <sup>0</sup> C, $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ , dcm) |
|-------------|--|
| bipy        | 38,5   |
| Me-bipy     | 42,2   |
| fen         | 54,8   |
| bam         | 41,3   |
| ampy        | 13,3   |

#### 4.3.4 Testes de atividade catalítica para os complexos sintetizados

Os testes catalíticos de transferência de hidrogênio foram realizados com os complexos, usando a acetofenona como substrato. Os testes foram conduzidos em sistemas fechados e em atmosfera de Argônio, para evitar a contaminação com oxigênio atmosférico. A base utilizada nas reações foi KOH 0,2 mol.L<sup>-1</sup> e como solvente isopropanol grau HPLC. Os valores da conversão foram obtidos por cromatografia gasosa. A reação é apresentada na Figura 45.



**Figura 44: Esquema de uma reação de redução de cetona catalisada por um complexo de rutênio.**

Os testes iniciais foram feitos com uma proporção 1:20:1000 (Ru:base:substrato) em um intervalo de 3 horas de reação. Os resultados obtidos para três complexos testados nestas condições são apresentados na Tabela 15.

**Tabela 15: Reações de transferência de hidrogênio para os complexos de fórmula *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(N-N)].**

| Complexo   | Conversão para o álcool |
|--|-------------------------|
| <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> )(bipy)]    | 20%                     |
| <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> )(Me-bipy)] | 40%                     |
| <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> )(bam)]     | 34%                     |

Condições: isopropanol, complexo KOH (0,2 mol.L<sup>-1</sup>) e acetofenona, em proporção 1:20:1000, em condições de 82°C e 3h de reação.

Os complexos da Tabela 15 mostraram uma baixa eficiência na redução da cetona em 3 horas de reação. Existem duas indicativas que podem estar relacionadas com a baixa conversão observada: a presença do CO coordenado pode desfavorecer a formação do catalisador pela retirada de elétrons do metal ou o mecanismo pode ser favorecido, em parte, ao uso de H<sub>2</sub>(g) nas reações, utilizando no sistema a aplicação do mecanismo de transferência e de hidrogenação.

O uso de H<sub>2</sub> pode favorecer a velocidade de formação do complexo hidreto, ativo cataliticamente, não necessariamente aumentando os rendimentos finais [94]. Complexos como *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dcype)(bipy)] mostraram um aumento dos valores de TOF

(1080h<sup>-1</sup> para 1360h<sup>-1</sup> em 30 minutos) para as reações ao aplicar 13,6 atm de H<sub>2</sub> nas reações [79].

Devido à baixa conversão no tempo realizado, novos testes foram realizados aumentando o tempo de reação para 24 horas, apresentados na Tabela 16, para verificar um possível aumento na atividade em relação ao tempo.

**Tabela 16: Reações de transferência de hidrogênio para os complexos de fórmula *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(N-N)], *t,t,t*-[Ru(CO)(tren)(PR<sub>3</sub>)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> e *cis-cis*-[Ru(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N-N)].**

| Série | Complexo   | Conversão para o álcool | TON |
|-------|--|-------------------------|-----|
| 1a    | <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> )(bipy)]                | 80%                     | 800 |
| 1b    | <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> )(Me-bipy)]             | 83%                     | 830 |
| 1c    | <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> )(bam)]                 | 77%                     | 770 |
| 1d    | <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> )(ampy)]                | 81%                     | 810 |
| 1e    | <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> )(en)]                  | 82%                     | 820 |
| 2a    | <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(Ptol <sub>3</sub> )(bipy)]               | 76%                     | 760 |
| 2b    | <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(Ptol <sub>3</sub> )(Me-bipy)]            | 82%                     | 820 |
| 2c    | <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(Ptol <sub>3</sub> )(bam)]                | 78%                     | 780 |
| 2d    | <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(Ptol <sub>3</sub> )(ampy)]               | 83%                     | 830 |
| 2e    | <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(Ptol <sub>3</sub> )(en)]                 | 82%                     | 820 |
| 3a    | <i>t,t,t</i> -[Ru(CO)(tren)(PPh <sub>3</sub> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> | 78%                     | 780 |
| 3b    | <i>cis</i> -[Ru(CO)(tren)(Ptol <sub>3</sub> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>  | 78%                     | 780 |
| 4a    | <i>cis</i> -[Ru(H)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (bipy)]                 | 70%                     | 700 |
| 4b    | <i>cis</i> -[Ru(H)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Me-bipy)]              | 78%                     | 780 |
| 4c    | <i>cis</i> -[Ru(H)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (bam)]                  | 75%                     | 750 |
| 4d    | <i>cis</i> -[Ru(H)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (fen)]                  | 77%                     | 770 |
| 4e    | <i>cis</i> -[Ru(H)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (ampy)]                 | 81%                     | 810 |

Condições: 2-propanol, complexo (10 μmol - 2,5 mmol.L<sup>-1</sup>) KOH (0,2 mmol - 0,05 mol.L<sup>-1</sup>) e acetofenona (10 mmol, 2,5 mol.L<sup>-1</sup>), em proporção 1:20:1000, em condições de 82°C e 24 horas de reação. TON = (nº de mols de produto formado)/(nº de mols do catalisador).

Os resultados obtidos na reação realizada em 24 h apresentaram um aumento na conversão do álcool de 30 para 80% em média. Os complexos *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(bipy)], *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(Me-bipy)] e *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(ampy)] também foram testados em um tempo superior, 48 horas, mas não houve um aumento na conversão do substrato neste período.

Nota-se em alguns casos um pequeno aumento da eficiência do complexo com o aumento da basicidade no anel piridínico do ligante N-N como na reação 1b e 4b, assim como a alteração do ligante contendo uma unidade N-H aumenta a produção do catalisador, no caso dos complexos com ampy e en, nas reações 1d-e, 2d-e e 4e. Neste caso, a transferência de hidrogênio é favorecida com a presença do grupo N-H no complexo [5, 7].

Para verificar o comportamento do sistema em proporções de substrato diferente, além de avaliar se a basicidade do ligante ou a presença de um grupo N-H aumentaria a conversão para o álcool em tempos menores, utilizou-se a proporção Ru:base:substrato de 1:20:500.

As conversões foram medidas em tempos menores (45, 90 e 135 minutos de reação) para os complexos *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(N-N)], (N-N = bipy, Me-bipy, ampy, en), para verificar a velocidade de conversão utilizando os ligantes sem a unidade N-H (bipy e Me-bipy), e ligantes com uma ou duas ligações N-H (ampy e en, respectivamente). A Tabela 17 apresenta os valores encontrados para estas reações.

**Tabela 17: Reações de transferência de hidrogênio para os complexos de fórmula *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(N-N)].**

| Reação | Complexo   | Conversão<br>45 min | Conversão<br>90 min | Conversão<br>135 min | TOF<br>45 min |
|--------|--|---------------------|---------------------|----------------------|---------------|
| 5a     | <i>t</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> )(bipy)]    | 50%                 | 71%                 | 80%                  | 333           |
| 5b     | <i>t</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> )(Me-bipy)] | 59%                 | 78%                 | 86%                  | 393           |
| 5c     | <i>t</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> )(ampy)]    | 80%                 | 87%                 | 92%                  | 533           |
| 5d     | <i>t</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> )(en)]      | 82%                 | 90%                 | 96%                  | 547           |

Condições: isopropanol, complexo (10 μmol - 2,5 mmol.L<sup>-1</sup>) KOH (0,2 mmol - 0,05 mol.L<sup>-1</sup>) e acetofenona (5 mmol, 1,25 mol.L<sup>-1</sup>), em proporção 1:20:500, em condições de 82°C e 45, 90 e 135 minutos de reação. TON = (nº de mols de produto formado)/(nº de mols do catalisador). TOF = TON/h.

As medidas em tempos menores de reação apresentaram valores distintos para cada grupo de complexos. Nas reações 5a e 5b, onde foi verificada a variação da basicidade do ligante NN (Me-bipy>bipy), observa-se um acréscimo na conversão nos

três tempos medidos, cerca de 8% maior, com o valor de TOF para 45 minutos de 333 e 393h<sup>-1</sup>, para as reações 5a e 5b, respectivamente.

A presença do substituinte metila no anel aumenta a basicidade do ligante, enriquecendo o centro metálico com elétrons e favorecendo a formação e estabilização do complexo cataliticamente ativo.

As reações 5c e 5d apresentaram valores significativamente maiores nas medidas de 45 e 90 minutos, em relação às reações 5a e 5b cerca de 20% a 30% maiores, com TOF de 533h<sup>-1</sup> para 5c, e 547h<sup>-1</sup> para 5d, indicando que nestes dois casos, a presença do grupo N-H no ligante favorece a conversão para o álcool, aumentando a sua eficiência.

Em geral, as reações 5a-d, utilizando a proporção Ru:base:substrato de 1:20:500, apresentaram valores para a conversão relativamente maiores que as realizadas na proporção 1:20:1000 (Tabela 18) e em tempos de reação menores.

**Tabela 18: Reações de transferência de hidrogênio.**

| Reação | Complexo  | % Conversão | TON |
|--------|---|-------------|-----|
| 6a     | <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> )(bipy)]               | 82%         | 410 |
| 6b     | <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> )(Me-bipy)]            | 88%         | 440 |
| 6c     | <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> )(bam)]                | 78%         | 390 |
| 6d     | <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> )(ampy)]               | 92%         | 460 |
| 6e     | <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> )(en)]                 | 96%         | 480 |
| 7a     | <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(Ptol <sub>3</sub> )(bipy)]              | 85%         | 425 |
| 7b     | <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(Ptol <sub>3</sub> )(Me-bipy)]           | 88%         | 440 |
| 7c     | <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(Ptol <sub>3</sub> )(bam)]               | 86%         | 430 |
| 7d     | <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(Ptol <sub>3</sub> )(ampy)]              | 90%         | 450 |
| 7e     | <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CO)(Ptol <sub>3</sub> )(en)]                | 94%         | 460 |
| 8a     | <i>p,t</i> -[Ru(CO)(tren)(PPh <sub>3</sub> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>  | 84%         | 420 |
| 8b     | <i>p,t</i> -[Ru(CO)(tren)(Ptol <sub>3</sub> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> | 82%         | 410 |
| 9a     | <i>cis</i> -[Ru(H)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (bipy)]Cl              | 84%         | 420 |
| 9b     | <i>cis</i> -[Ru(H)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Me-bipy)]Cl           | 78%         | 390 |
| 9c     | <i>cis</i> -[Ru(H)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (bam)]Cl               | 86%         | 430 |
| 9d     | <i>cis</i> -[Ru(H)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (fen)]Cl               | 65%         | 325 |
| 9e     | <i>cis</i> -[Ru(H)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (ampy)]Cl              | 86%         | 430 |

Condições: 2-propanol, complexo (10 μmol - 2,5 mmol.L<sup>-1</sup>) KOH (0,2 mmol - 0,05 mol.L<sup>-1</sup>) e acetofenona (5 mmol, 1,25 mol.L<sup>-1</sup>), em proporção 1:20:500, em condições de 82°C e 4h de reação.

A alteração na proporção do substrato melhorou, além do tempo menor de reação, a conversão final do álcool.

Continua-se observando que a alteração da basicidade dos ligantes NN altera a atividade do catalisador, assim como a presença de um grupo N-H coordenado favorece a transferência de hidrogênio.

Nas reações *6a*, *6b* e *6c* observa-se que o aumento da basicidade do ligante N-N (bam<bipy<Me-bipy) resultou em um modesto aumento das conversões, cerca de 10%. Na alteração da basicidade da fosfina ( $\text{PPh}_3$ < $\text{Ptol}_3$ ) não foi encontrada uma relação entre os valores para a conversão, nas reações *6a* – *6e* e *7a* – *7e*.

As reações *6e* e *7e* foram os que tiveram os maiores valores de conversão, acima de 90%, e dentre eles, o melhor catalisador é o da reação *6e*, *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{en})]$ , com conversão final de 96% em 135 minutos de reação, junto com *7e*, *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{Ptol}_3)(\text{en})]$  com 94% de conversão no tempo de 4 horas, visto que, neste caso, não foram realizadas medidas em tempos menores de reação.

O complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{ampy})]$ , sem a presença do CO coordenado, apresentou uma redução da acetofenona em reações de hidrogenação de 78% em 90 minutos, e 98% em 70 minutos, para os isômeros *trans* e *cis*, respectivamente. Os valores de TOF para os complexos, são de  $2400\text{h}^{-1}$  (*cis* – em 90 minutos) e  $5200\text{h}^{-1}$  (*trans* – em 70 minutos), utilizando uma proporção Ru:base:substrato de 1:40:2000, 2-propanol e  $82^\circ\text{C}$  [7]. Os valores para a conversão são bem maiores em comparação para o valor obtido para o complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{ampy})]$ , com  $\text{TOF} = 460\text{h}^{-1}$ . Esse fato indica que o carbonilo inserido no complexo dificulta a redução da ligação C=O no mecanismo proposto de transferência de hidrogênio, pela forte retirada de elétrons do centro metálico.

As reações com os complexos contendo o ligante tren, *3a* e *3b* para a proporção 1:20:1000 e *8a* e *8b* para a proporção 1:20:500 demonstrou conversões razoáveis, frente ao potencial que os 3 pontos com N-H na molécula poderiam atuar no mecanismo de redução. Como os complexos possuem carga positiva 2+, além de mais dois ligantes com uma alta acidez- $\pi$  ( $\text{PPh}_3$  e CO), supõe-se que o complexo intermediário de reação não seja estável, ou, dependendo do mecanismo predominante no complexo, a liberação de um sítio de coordenação para o substrato e formação do hidreto (esfera interna) ou somente a formação do hidreto na transferência de hidrogênio (esfera externa) não sejam favoráveis.

Nos complexos da série *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PR}_3)(\text{N-N})]$ , o mecanismo de catálise envolvido pode ser o de esfera interna. Neste contexto é possível ser aplicado dois mecanismos. Um deles pode ocorrer pela liberação da fosfina e de um cloreto coordenado, formando o complexo metal-hidreto e gerando uma vacância livre para a

coordenação do substrato. Outro caso seria a liberação dos dois cloretos coordenados, formando um complexo catiônico, com a formação do complexo metal-hidreto e uma vacância livre para a coordenação do substrato.

Nos complexos da série  $p,t$ -[Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)(tren)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, seria esperado a liberação da fosfina para a formação do complexo metal-hidreto. Em seguida, poderia haver a liberação de um dos nitrogênios coordenados, abrindo o sítio livre para a coordenação do substrato, ou o mecanismo poderia ser conduzido através de esfera externa, com a aproximação do substrato à unidade metal-hidreto [5].

Nos complexos *cis*-[Ru(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N-N)]Cl o fator mais provável seria a dissociação de uma das fosfinas, abrindo o sítio vago para a coordenação do substrato. Como estes complexos já apresentam a unidade metal-hidreto, a etapa de formação do hidreto não ocorre no início da reação.

De modo geral as reações de transferência de hidrogênio resultaram em conversões consideráveis, porém com valores de TOF medidos para as reações 5a – d poucos significativos, o que não descarta a possibilidade da otimização das condições reacionais a fim de se obter resultados de TOF mais elevados.



## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO

Este trabalho permitiu o estudo de diversos complexos de rutênio(II) contendo ligantes piridínicos, aminas, fosfinas, carbonilos e hidretos. Os complexos sintetizados foram caracterizados estruturalmente por técnicas espectroscópicas e difração de raios X; o comportamento eletroquímico foi estudado por voltametria cíclica; e os complexos foram testados em reações de redução da acetofenona em condições de transferência de hidrogênio.

Dentre os 17 complexos sintetizados, 15 são inéditos, *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PR<sub>3</sub>)(N-N)] (N-N = bipy, Me-bipy, bam, ampy e en; R = Ph e tol), *t,p*-[Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)(tren)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (R = Ph ou tol) e *cis*-[Ru(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N-N)]Cl (N-N = Me-bipy, bam e ampy). Os complexos *cis*-[Ru(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N-N)]Cl (N-N = bipy e fen) foram publicados recentemente. As estruturas propostas foram confirmadas por técnicas de RMN, análise elementar, condutividade molar, espectroscopia vibracional e difração de raios X para os complexos *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(bipy)], *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(bam)], *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(Ptol<sub>3</sub>)(bipy)] e *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(Ptol<sub>3</sub>)(ampy)].

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi útil para identificar a presença do CO nos complexos, visto que todas as estruturas estudadas apresentam este ligante coordenado ao metal; também foi possível identificar os cloretos em posição *trans* pelas análises na região do infravermelho distante para os complexos de fórmula *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PR<sub>3</sub>)(N-N)] (N-N = bipy, Me-bipy, bam, ampy e en; R = Ph e tol).

As diversas técnicas de RMN 1D e 2D foram extremamente úteis no estudo das propriedades químicas e estruturais das moléculas. Nos experimentos de 1D, os deslocamentos químicos, multiplicidades e constantes de acoplamento nos espectros de <sup>1</sup>H e <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} mostraram correlações interessantes entre a variação dos ligantes coordenados, principalmente na caracterização dos complexos que têm a unidade metal-hidreto, *cis*-[Ru(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N-N)]. Os experimentos 2D foram úteis na caracterização estrutural das moléculas, como nos experimentos com os complexos *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(bipy)] e *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(ampy)], onde os dados obtidos foram coerentes com a estrutura proposta, que foi verificada posteriormente pela difração de raios X.

Nos complexos catiônicos, a verificação da carga nos complexos foi realizada pela análise de condutividade molar, sendo que os valores observados para os complexos catiônicos são compatíveis às fórmulas propostas.

As medidas de voltametria cíclica apresentaram valores de  $E_{1/2}$  acima de 1 V para os complexos de fórmula *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PR<sub>3</sub>)(N-N)]. A presença da molécula de monóxido de carbono coordenada é um fator que explica este comportamento, devido às propriedades químicas da forte ligação que o carbonilo têm com centros metálicos. Processos reversíveis foram encontrados para os complexos da série *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(P)(NN)] demonstram a estabilidade dos compostos frente aos processos de oxidação e redução.

A difração de raios X foi de grande importância para a verificação das estruturas das moléculas, sendo esta resolução de grande importância na caracterização dos complexos da série *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PR<sub>3</sub>)(N-N)], complementando os dados encontrados nas demais técnicas de caracterização. A obtenção de 4 cristais mostrou uma tendência da formação preferencial de um isômero, porém, somente uma das estruturas obtidas foi útil no estudo dos comprimentos e ângulos de ligação.

A atividade catalítica em reações de transferência de hidrogênio foi testada com todos os complexos sintetizados, com grande parte das conversões resultando em aproximadamente 85% de rendimento. A presença da unidade N-H em alguns complexos favoreceu uma atividade catalítica melhor, como em *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(en)], que apresentou uma conversão final que chegou a 96% em 135 minutos de reação. Nas reações realizadas em 45 minutos para os complexos *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(N-N)] (NN = bipy, Me-bipy, ampy e en), observou-se que o aumento da basicidade do ligante NN coordenado aumentou a conversão do substrato, assim como a presença da unidade N-H aumentou em cerca de 67% o valor de TOF encontrado para as reações.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SEDDON, E.A. AND SEDDON, K.R., *In The Chemistry of Ruthenium*; Clark, R. J. H., Ed. Elsevier Science Pub. Amsterdam, 1984.
- [2] CLARKE, M.J., *Ruthenium metallopharmaceuticals*, **Coordination Chemistry Reviews**, 236(1-2), p. 209-233. **2003**.
- [3] MURAHASHI, S.-I., *Ruthenium in Organic Synthesis*, Ed. Wiley-VCH, 2004.
- [4] NOYORI, R. AND OHKUMA, T., *Asymmetric Catalysis by Architectural and Functional Molecular Engineering: Practical Chemo- and Stereoselective Hydrogenation of Ketones*. Angewandte Chemie International Edition, 40(1), p. 40-73. **2001**.
- [5] CLAPHAM, S.E.; HADZOVIC, A. AND MORRIS, R.H., *Mechanisms of the H<sub>2</sub>-hydrogenation and transfer hydrogenation of polar bonds catalyzed by ruthenium hydride complexes*, **Coordination Chemistry Reviews**, 248(21-24), p. 2201-2237, 2004.
- [6] ABDUR-RASHID, K.; ABBEL, R.; HADZOVIC, A.; LOUGH, A.J. AND MORRIS, R.H., *Chemistry of Ruthenium(II) Monohydride and Dihydride Complexes Containing Pyridyl Donor Ligands Including Catalytic Ketone H<sub>2</sub>-Hydrogenation*. **Inorganic Chemistry**, 44(7), p. 2483-2492, 2005.
- [7] BARATTA, W.; HERDTWECK, E.; SIEGA, K.; TONIUTTI, M. AND RIGO, P., *2-(Aminomethyl)pyridine-Phosphine Ruthenium(II) Complexes: Novel Highly Active Transfer Hydrogenation Catalysts*, **Organometallics**, 24(7), p. 1660-1669, 2005.
- [8] BLACKMAN, A.G., *The coordination chemistry of tripodal tetraamine ligands*, **Polyhedron**, 24(1), p. 1-39, 2005.
- [9] BRASCH, N.E.; BUCKINGHAM, D.A.; CLARK, C.R. AND ROGERS, A.J., <sup>17</sup>O NMR Study of Solvent Exchange in Some Aqueous [Co(tren)(X)(OH<sub>2</sub>/OH)]<sup>n+</sup>,

*[Co(cyclen)(X)(OH<sub>2</sub>/OH)]<sup>n+</sup> and [Co(N-Mecyclen)(X)(OH<sub>2</sub>/OH)]<sup>n+</sup> Systems (X = NH<sub>3</sub>, OH<sub>2</sub>/OH; n = 3, 2, 1), **Inorganic Chemistry**, 37(19), p. 4865-4871, 1998.*

- [10] RICHARD, M.H. AND DONALD, A.H., *A simple method for identifying and distinguishing between the diastereoisomers that result from wrapping polydentate ligands around octahedral metal ions*, **Dalton Transactions**, (15), p. 2577-2588, 1998.
- [11] WENGER, O.S., *Long-range electron transfer in artificial systems with d<sup>6</sup> and d<sup>8</sup> metal photosensitizers*, **Coordination Chemistry Reviews**, 253(9-10), p. 1439-1457, 2009.
- [12] FLETCHER, N.C., *Chiral 2,2-bipyridines: ligands for asymmetric induction*, **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions**, 1(16), p. 1831-1842 2002.
- [13] SPICCIA, L.; DEACON, G.B. AND KEPERT, C.M., *Synthetic routes to homoleptic and heteroleptic ruthenium(II) complexes incorporating bidentate imine ligands*, **Coordination Chemistry Reviews**, 248(13-14), p. 1329-1341, 2004.
- [14] BENCINI, A. AND LIPPOLIS, V., *1,10-Phenanthroline: A versatile building block for the construction of ligands for various purposes*, **Coordination Chemistry Reviews**, 254(17-18), p. 2096-2180, 2010.
- [15] HOMANEN, P.; HAUKKA, M.; AHLGRÉN, M.; PAKKANEN, T.A.; BAXTER, P.N.W.; BENFIELD, R.E., AND CONNOR, J.A., *Ruthenium bipyridine complexes: synthesis and characterisation of Ru(tmbpy)(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Ru(dmbpy)(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and [Ru(dmbpy)(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub>*, **Journal of Organometallic Chemistry**, 552(1-2), p. 205-211, 1998.
- [16] DAYAN, O. AND ÇETINKAYA, B., *Mono- and binuclear ruthenium(II) complexes containing pyridine-2,6-diimine (Pydim) ligands: Synthesis, characterization and catalytic activity in the transfer hydrogenation of acetophenone*, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 271(1-2), p. 134-141, 2007.

- [17] COLLOMB-DUNAND-SAUTHIER, M.-N.; DERONZIER, A. AND ZIESSEL, R., *Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide with Mono(bipyridine)carboxylruthenium Complexes in Solution or as Polymeric Thin Films*, **Inorganic Chemistry**, 33(13), p. 2961-2967, 1994.
- [18] LUUKKANEN, S.; HAUKKA, M.; LAINE, O.; VENÄLÄINEN, T.; VAINIOTALO, P. AND PAKKANEN, T.A., *The reactivity of ruthenium mono(bipyridine) carbonyl complexes in an alcoholic solution of alkali metal carbonates*, **Inorganica Chimica Acta**, 332(1), p. 25-29, 2002.
- [19] KWONG, H.-L.; YEUNG, H.-L.; YEUNG, C.-T.; LEE, W.-S.; LEE, C.-S. AND WONG, W.-L., *Chiral pyridine-containing ligands in asymmetric catalysis*, **Coordination Chemistry Reviews**, 251(17-20), p. 2188-2222, 2007.
- [20] OOHYAMA, D. AND SAITO, M., *Synthesis, characterization and reactivity of polypyridyl ruthenium(II) carbonyl complexes with phosphine derivatives: Ruthenium-carbon bond labilization based on steric and electronic effects*, **Inorganica Chimica Acta**, 359(3), p. 800-806, 2006.
- [21] LEWIS, J. AND RAITHBY, P.R., *Reflections on osmium and ruthenium carbonyl compounds*, **Journal of Organometallic Chemistry**, 500(1-2), p. 227-237, 1995.
- [22] XU, Q., *Metal carbonyl cations: generation, characterization and catalytic application*, **Coordination Chemistry Reviews**, 231(1-2), p. 83-108, 2002.
- [23] COE, B.J. AND GLENWRIGHT, S.J., *Trans-effects in octahedral transition metal complexes*, **Coordination Chemistry Reviews**, 203(1), p. 5-80, 2000.
- [24] DEB, B.; BORAH, B.J.; SARMAH, B.J.; DAS, B. AND DUTTA, D.K., *Dicarbonylruthenium(II) complexes of diphosphine ligands and their catalytic activity*, **Inorganic Chemistry Communications**, 12(9), p. 868-871, 2009.
- [25] CHENG, Y.; LU, X.Y.; XU, H.J.; LI, Y.Z.; CHEN, X.T. AND XUE, Z.L., *Bis-N-heterocyclic carbene ruthenium(II) carbonyl complexes: Synthesis, structural characterization and catalytic activities in transfer hydrogenation of ketones*, **Inorganica Chimica Acta**, 363(2), p. 430-437, 2010.

- [26] AMOROSO, D.; YAP, G.P.A. AND FOGG, D.E., *The life, death, and ROMP activity of ruthenium complexes containing the basic, chelating diphosphine bis(dicyclohexyl)-1,4-phosphinobutane*, **Canadian Journal of Chemistry**, 79(5-6), p. 958-963, 2001.
- [27] BARATTA, W.; ROS, P.D.; ZOTTO, A.D.; SECHI, A.; ZANGRANDO, E. AND RIGO, P., *Cyclometalated Ruthenium Complexes as Highly Active Transfer Hydrogenation Catalysts*, **Angewandte Chemie International Edition**, 43(27), p. 3584-3588, 2004.
- [28] TANAKA, K. AND OYOYAMA, D., *Multi-electron reduction of CO<sub>2</sub> via Ru-CO<sub>2</sub>, -C(O)OH, -CO, -CHO, and -CH<sub>2</sub>OH species*, **Coordination Chemistry Reviews**, 226(1-2), p. 211-218, 2002.
- [29] TAKEDA, H. AND ISHITANI, O., *Development of efficient photocatalytic systems for CO<sub>2</sub> reduction using mononuclear and multinuclear metal complexes based on mechanistic studies*, **Coordination Chemistry Reviews**, 254(3-4), p. 346-354, 2010.
- [30] OYOYAMA, D.; TOMON, T.; TSUGE, K. AND TANAKA, K., *Structural and spectroscopic characterization of ruthenium(II) complexes with methyl, formyl, and acetyl groups as model species in multi-step CO<sub>2</sub> reduction*, **Journal of Organometallic Chemistry**, 619(1-2), p. 299-304, 2001.
- [31] NAGAO, H.; MIZUKAWA, T. AND TANAKA, K., *Carbon-Carbon Bond Formation in the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Catalyzed by a Ruthenium Complex*, **Inorganic Chemistry**, 33(15), p. 3415-3420, 1994.
- [32] ERRE, G.; ENTHALER, S.; JUNGE, K.; GLADIALI, S. AND BELLER, M., *Synthesis and application of chiral monodentate phosphines in asymmetric hydrogenation*, **Coordination Chemistry Reviews**, 252(5-7), p. 471-491, 2008.
- [33] DA SILVA, J.P.; CAETANO, F.R.; CAVARZAN, D.A.; FAGUNDES, F.D.; ROMUALDO, L.L.; ELLENA, J.; JAWORSKA, M.; LODOWSKI, P.; BARISON, A. AND DE ARAUJO, M.P., *fac-/mer-[RuCl<sub>3</sub>(NO)(P-N)] (P-N = [o-(N,N-dimethylamino)phenyl]diphenylphosphine): Synthesis, characterization and DFT calculations*, **Inorganica Chimica Acta**, 373(1), p. 8-18, 2011.

- [34] VOGLER, A. AND KUNKELY, H., *Excited state properties of transition metal phosphine complexes*, **Coordination Chemistry Reviews**, 230(1-2), p. 243-251, 2002.
- [35] NORMAN, N.C. AND PICKETT, N.L., *Phosphine complexes of the heavier p-block elements: aspects of structure and bonding*, **Coordination Chemistry Reviews**, 145, p. 27-54, 1995.
- [36] KÜHL, O., *Predicting the net donating ability of phosphines – do we need sophisticated theoretical methods?*, **Coordination Chemistry Reviews**, 249(5-6), p. 693-704, 2005.
- [37] BUNTEN, K.A.; CHEN, L.; FERNANDEZ, A.L. AND POË, A.J., *Cone angles: Tolman's and Plato's*, **Coordination Chemistry Reviews**, 233–234, p. 41-51 2002.
- [38] TOLMAN, C.A., *Electron donor-acceptor properties of phosphorus ligands. Substituent additivity*, **Journal of the American Chemical Society**, 92(10), p. 2953-2956, 1970.
- [39] COONEY, K.D.; CUNDARI, T.R.; HOFFMAN, N.W.; PITTARD, K.A.; TEMPLE, M.D. AND ZHAO, Y., *A Priori Assessment of the Stereoelectronic Profile of Phosphines and Phosphites*, **Journal of the American Chemical Society**, 125(14), p. 4318-4324, 2003.
- [40] PREGOSIN, P.S., *<sup>31</sup>P and <sup>13</sup>C NMR studies on metal complexes of phosphorus-donors: Recognizing surprises*, **Coordination Chemistry Reviews**, 252(21-22), p. 2156-2170, 2008.
- [41] TOLMAN, C.A., *Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis*, **Chemical Reviews**, 77(3), p. 313-348, 1977.
- [42] MATHEW, N.; JAGIRDAR, B.R. AND RANGANATHAN, A., *Trans → Cis Isomerization of trans-[(dppm)<sub>2</sub>Ru(H)(L)][BF<sub>4</sub>] (L = P(OR)<sub>3</sub>) Complexes: Preparation of cis-[(dppm)<sub>2</sub>Ru(η<sup>2</sup>-H<sub>2</sub>)(L)][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>*, **Inorganic Chemistry**, 42(1), p. 187-197, 2002.

- [43] MATHEW, N.; JAGIRDAR, B.R.; GOPALAN, R.S. AND KULKARNI, G.U., *Influence of the Cone Angles and the  $\pi$ -Acceptor Properties of Phosphorus-Containing Ligands in the Chemistry of Dihydrogen Complexes of Ruthenium*, **Organometallics**, 19(22), p. 4506-4517, 2000.
- [44] APPLEBY, T. AND WOOLLINS, J.D., *Inorganic backbone phosphines*, **Coordination Chemistry Reviews**, 235(1-2), p. 121-140, 2002.
- [45] DINELLI, L.R.; BATISTA, A.A.; WOHNATH, K.; DE ARAUJO, M.P.; QUEIROZ, S.L.; BONFADINI, M.R.; OLIVA, G.; NASCIMENTO, O.R.; CYR, P.W.; MACFARLANE, K.S. AND JAMES, B.R., *Synthesis and Characterization of  $[RuCl_3(P-P)(H_2O)]$  Complexes: P-P = Achiral or Chiral, Chelating Ditertiary Phosphine Ligands*, **Inorganic Chemistry**, 38(23), p. 5341-5345, 1999.
- [46] QUEIROZ, S.L.; BATISTA, A.A.; OLIVA, G.; GAMBARDELLA, M.T.D.P.; SANTOS, R.H.A.; MACFARLANE, K.S.; RETTIG, S.J. AND JAMES, B.R., *The reactivity of five-coordinate Ru(II) (1,4-bis(diphenylphosphino)butane) complexes with the N-donor ligands: ammonia, pyridine, 4-substituted pyridines, 2,2'-bipyridine, bis(o-pyridyl)amine, 1,10-phenanthroline, 4,7-diphenylphenanthroline and ethylenediamine*, **Inorganica Chimica Acta**, 267(2), p. 209-221, 1998.
- [47] LI, Y.-M.; KWONG, F.-Y.; YU, W.-Y. AND CHAN, A.S.C., *Recent advances in developing new axially chiral phosphine ligands for asymmetric catalysis*, **Coordination Chemistry Reviews**, 251(17-20), p. 2119-2144, 2007.
- [48] ESPINET, P. AND SOULANTICA, K., *Phosphine-pyridyl and related ligands in synthesis and catalysis*, **Coordination Chemistry Reviews**, 193-195, p. 499-556, 1999.
- [49] MALECKI, J.G. AND KRUSZYNSKI, R., *Synthesis, spectroscopic and structural characterization of new complex of ruthenium(II) with Hmtpo ligand*, **Polyhedron**, 29(3), p. 1023-1028, 2010.
- [50] ROSALES, M.; ALVARADO, B.; ARRIETA, F.; DE LA CRUZ, C.; GONZÁLEZ, A.; MOLINA, K.; SOTO, O. AND SALAZAR, Y., *A general route for the synthesis of hydrido-carboxylate complexes of the type  $MH(CO)([\kappa]^3-$*



- OCOR)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [M = Ru, Os; R = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] and their use as precatalysts for hydrogenation and hydroformylation reactions, **Polyhedron**, 27(2), p. 530-536, 2008.
- [51] MALECKI, J.G.; KRUSZYNSKI, R. AND MAZURAK, Z., *Synthesis, spectroscopic and structural characterizations of two new complexes of ruthenium with 2-(hydroxymethyl)benzimidazole and 1,10-phenanthroline ligands*, **Polyhedron**, 28(18), p. 3891-3898, 2009.
- [52] SANCHEZ-DELGADO, R.A.; VALENCIA, N.; MARQUEZ-SILVA, R.; ANDRIOLLO, A. AND MEDINA, M., *Chemistry and catalytic properties of ruthenium and osmium complexes. 3. Development of highly active systems for the homogeneous hydrogenation of aldehydes and ketones*, **Inorganic Chemistry**, 25(8), p. 1106-1111, 1986.
- [53] YÁÑEZ, M.; GUERRERO, J.; AGUIRRE, P.; MOYA, S.A. AND CÁRDENAS-JIRÓN, G., *Experimental and theoretical characterization of Ru(II) complexes with polypyridine and phosphine ligands*, **Journal of Organometallic Chemistry**, 694(23), p. 3781-3792, 2009.
- [54] DROUIN, S.D.; AMOROSO, D.; YAP, G.P.A. AND FOGG, D.E., *Multifunctional Ruthenium Catalysts: A Novel Borohydride-Stabilized Polyhydride Complex Containing the Basic, Chelating Diphosphine 1,4-Bis(dicyclohexylphosphino)butane and Its Application to Hydrogenation and Murai Catalysis*, **Organometallics**, 21(6), p. 1042-1049, 2002.
- [55] SHARMIN, A.; DARLINGTON, R.C.; HARDCASTLE, K.I.; RAVERA, M.; ROSENBERG, E. AND ROSS, J.B.A., *Tuning photophysical properties with ancillary ligands in Ru(II) mono-diimine complexes*, **Journal of Organometallic Chemistry**, 694(6), p. 988-1000, 2009.
- [56] HALPERN, J. AND KEMP, A.L.W., *The Decarbonylation of Formic Acid by Ruthenium(II) Chloride*, **Journal of the American Chemical Society**, 88(22), p. 5147-5150, 1966.
- [57] NOYORI, R., *Asymmetric catalysis: Science and opportunities (Nobel lecture)*, **Angewandte Chemie-International Edition**, 41(12), p. 2008-2022, 2002.

- [58] JAMES, B.R., *Synthesis of chiral amines catalyzed homogeneously by metal complexes*, **Catalysis Today**, 37(2), p. 209-221, 1997.
- [59] BLASER, H.-U.; PUGIN, B. AND SPINDLER, F., *Progress in enantioselective catalysis assessed from an industrial point of view*, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 231(1-2), p. 1-20, 2005.
- [60] ESTERUELAS, M.A. AND ORO, L.A., *Dihydrogen Complexes as Homogeneous Reduction Catalysts*, **Chemical Reviews**, 98(2), p. 577-588, 1998.
- [61] MORRIS, R.H., *New intermediates in the homolytic and heterolytic splitting of dihydrogen*, **Canadian Journal of Chemistry**, 74(11), p. 1907-1915, 1996.
- [62] MIZUSHIMA, E.; YAMAGUCHI, M., AND YAMAGISHI, T., *Effective transfer hydrogenation of unsaturated compounds by ruthenium dihydride complex in propan-2-ol*, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 148(1-2), p. 69-75, 1999.
- [63] HAACK, K.-J.; HASHIGUCHI, S.; FUJI, A.; IKARIYA, T. AND NOYORI, R., *The Catalyst Precursor, Catalyst, and Intermediate in the Ru-Promoted Asymmetric Hydrogen Transfer between Alcohols and Ketones*, **Angewandte Chemie International Edition in English**, 36(3), p. 285-288, 1997.
- [64] ZASSINOVICH, G.; MESTRONI, G. AND GLADIALI, S., *Asymmetric hydrogen transfer reactions promoted by homogeneous transition metal catalysts*, **Chemical Reviews**, 92(5), p. 1051-1069, 1992.
- [65] OHKUMA, T.; ISHII, D.; TAKENO, H. AND NOYORI, R., *Asymmetric Hydrogenation of Amino Ketones Using Chiral RuCl<sub>2</sub>(diphophine)(1,2-diamine) Complexes*, **Journal of the American Chemical Society**, 122(27), p. 6510-6511, 2000.
- [66] SÜLÜ, M. AND VENANZI, L.M., *The ruthenium and iridium coordination chemistry of the tripodal ligand CH<sub>3</sub>C{CH<sub>2</sub>P(*m*-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>*, **Inorganica Chimica Acta**, 293(1), p. 70-79, 1999.

- [67] BENNETT, M.A.; MCMAHON, I.J.; PELLING, S.; BROOKHART, M. AND LINCOLN, D.M., *Protonation of diene complexes of rhodium, iridium, ruthenium, and osmium: a fine balance between terminal and agostic hydrides*, **Organometallics**, 11(1), p. 127-138, 1992.
- [68] STEPHENSON, T.A. AND WILKINSON, G., *New complexes of ruthenium (II) and (III) with triphenylphosphine, triphenylarsine, trichlorostannate, pyridine and other ligands*, **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, 28(4), p. 945-956, 1966.
- [69] ARMIT, P.W.; SIME, W.J.; STEPHENSON, T.A. AND SCOTT, L., *Ruthenium complexes containing group 5B donor ligands : Part VII. Rearrangement reactions of some ruthenium (II) complexes containing triphenylphosphine, tri-p-tolylphosphine or ethyldiphenylphosphine ligands*, **Journal of Organometallic Chemistry**, 161(3), p. 391-406, 1978.
- [70] GÓMEZ-BENÍTEZ, V.; OLVERA-MANCILLA, J.; HERNÁNDEZ-ORTEGA, S. AND MORALES-MORALES, D., *High yield carbonylation of  $[RuCl_2(PPh_3)_3]$  using dimethylformamide (DMF) as convenient source of CO. The X-ray crystal structure of  $[RuCl_2(CO)(DMF)(PPh_3)_2]$* , **Journal of Molecular Structure**, 689(1-2), p. 137-141, 2004.
- [71] AHMAD, N.; LEVISON, J.J.; ROBINSON, S.D.; UTTLKY, M.F.; WONCHOBA, E.R. AND PARSHALL, G.W., *Complexes of Ruthenium, Osmium, Rhodium, and Iridium Containing Hydride Carbonyl, or Nitrosyl Ligands*, In **Inorganic Syntheses**, W.P. George, Editor. 1974. p. 45-64.
- [72] BARBOSA, M. I. F., Complexos Carbonílicos de Rutênio. "De Um Gás Tóxico a Uma Droga Com Potencial Agente Citotóxico". São Carlos. Programa de Pós Graduação em Química – UFSCAR, Dissertação de Mestrado, p.105, **2007**.
- [73] SULLIVAN, B.P.; SALMON, D.J. AND MEYER, T.J., *Mixed phosphine 2,2'-bipyridine complexes of ruthenium*, **Inorganic Chemistry**, 17(12), p. 3334-3341, 1978.

- [74] WOHNATH, K.; BATISTA, A.A.; FERREIRA, A.G.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J.; DE OLIVEIRA, L.A.A. AND CASTELLANO, E.E., *Physico-chemical parameter correlations in the  $[RuCl_2(CO)(L)(PPh_3)_2]$  complexes ( $L = N$ -heterocycles)*, **Polyhedron**, 17(11-12), p. 2013-2020, 1998.
- [75] BRAVO, J.; CASTRO, J.; GARCÍA-FONTÁN, S.; RODRÍGUEZ-MARTÍNEZ, M.C.; ALBERTIN, G.; ANTONIUTTI, S. AND MANERA, A., *Preparation of hydride complexes of ruthenium with bidentate phosphite ligands*, **Journal of Organometallic Chemistry**, 692(24), p. 5481-5491, 2007.
- [76] BATISTA, A.A.; POLATO, E.A.; QUEIROZ, S.L.; NASCIMENTO, O.R.; JAMES, B.R. AND RETTIG, S.J., *Ruthenium complexes containing tertiary phosphines and imidazole or 2,2'-bipyridine ligands*, **Inorganica Chimica Acta**, 230(1-2), p. 111-117, 1995.
- [77] CLAVIER, H. AND NOLAN, S.P., *Percent buried volume for phosphine and N-heterocyclic carbene ligands: steric properties in organometallic chemistry*, **Chemical Communications**, 46(6), p. 841-861, 2010.
- [78] BATISTA, A.A.; SANTIAGO, M.O.; DONNICI, C.L.; MOREIRA, I.S.; HEALY, P.C.; BERNERS-PRICE, S.J. AND QUEIROZ, S.L., *Electrochemical and spectroscopic studies on  $RuCl_2(PPh_3)_2(N)_2$  and  $RuCl_2(PPh_3)_2(N-N)$  complexes ( $N$ =pyridine derivatives and  $N-N$ =phenanthroline or bipyridine derivatives). X-ray structure of  $RuCl_2(PPh_3)_2(phen)$* , **Polyhedron**, 20(17), p. 2123-2128, 2001.
- [79] DE ARAUJO, M.P.; DE FIGUEIREDO, A.T.; BOGADO, A.L.; VON POELHSITZ, G.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E.E.; DONNICI, C.L.; COMASSETO, J.V. AND BATISTA, A.A., *Ruthenium Phosphine/Diimine Complexes: Syntheses, Characterization, Reactivity with Carbon Monoxide, and Catalytic Hydrogenation of Ketones*, **Organometallics**, 24(25), p. 6159-6168, 2005.
- [80] BOKACH, N.A.; HAUKKA, M.; HIRVA, P.; DA SILVA, M.F.C.G.; KUKUSHKIN, V.Y. AND POMBEIRO, A.J.L., *Photoinduced synthesis and electrochemical properties of new ruthenium(mono)bipyridine dialkylcyanamide and propiononitrile complexes*, **Journal of Organometallic Chemistry**, 691(11), p. 2368-2377, 2006.

- [81] BASOLO, F.; CHATT, J.; GRAY, H.B.; PEARSON, R.G. AND SHAW, B.L., *Kinetics of the reaction of alkyl and aryl compounds of the nickel group with pyridine*, **Journal of the Chemical Society**, p. 2207-2215, 1961.
- [82] JIMÉNEZ-TENORIO, M.A.; JIMÉNEZ-TENORIO, M.; PUERTA, M.C. AND VALERGA, P., *Synthesis and properties of hydrotris(pyrazolyl)borate (Tp) ruthenium complexes with benzophenone imine: X-ray crystal structure of  $[TpRu(HN=CPh_2)(PEt_3)_2][BPh_4]$* , **Inorganica Chimica Acta**, 300-302, p. 869-874, 2000.
- [83] DALY, J.J., 729. *The crystal and molecular structure of triphenylphosphorus*, **Journal of the Chemical Society**, p. 3799-3810, 1964.
- [84] BATISTA, A.A.; CORDEIRO, L.A.C.; OLIVA, G. AND NASCIMENTO, O.R., *Ru(II) complexes with the ligand 1,2-cis(diphenylphosphino)ethylene: chemical and electrochemical synthesis, characterization and X-ray structure*, **Inorganica Chimica Acta**, 258(2), p. 131-137, 1997.
- [85] LA PLACA, S.J. AND IBERS, J.A., *A Five-Coordinated d6 Complex: Structure of Dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium (II)*, **Inorganic Chemistry**, 4(6), p. 778-783, 1965.
- [86] LILES, D.C. AND VERHOEVEN, P.F.M., *Synthesis,  $^{31}P$  NMR data and X-ray analysis of a ruthenium(II) dimethylphenylphosphine complex with dimerized phenylacetylene: The structure of  $[(PhMe_2P)4Ru([\eta]^3-PhC_3CHPh)](PF_6)$* , **Journal of Organometallic Chemistry**, 522(1), p. 33-38, 1996.
- [87] RAHMAN, M.S.; PRINCE, P.D.; STEED, J.W. AND HILL, K.K., *Coordination Chemistry and Catalytic Activity of Ruthenium Complexes of Terdentate Phosphorus–Nitrogen–Phosphorus (PNP) and Bidentate Phosphorus–Nitrogen (PNH) Ligands*, **Organometallics**, 21(23), p. 4927-4933, 2002.
- [88] DAHLENBURG, L. AND KÜHNLEIN, C., *Functional phosphines XV. Ruthenium complexes containing  $C_5H_8(PR_2)_2$  and ligands ( $R = Me, Ph, OPh$ ;  $R' = H, Me$ ): synthesis and application to homogeneous CO hydrogenation and transfer hydrogenation*, **Journal of Organometallic Chemistry**, 690(1), p. 1-13, 2005.

- [89] BODENSIECK, U.; VAHRENKAMP, H.; RHEINWALD, G. AND STOECKLI-EVANS, H., *Ruthenium carbonyl complexes with polyfunctional phosphine ligands*, **Journal of Organometallic Chemistry**, 488(1-2), p. 85-90, 1995.
- [90] LU, X.-Y.; XU, H.-J. AND CHEN, X.-T., *Synthesis, structure and catalytic activities for the hydrogen transfer reactions of the ruthenium(II) carbonyl chloride complexes with pyridine-2,6-diimine*, **Inorganic Chemistry Communications**, 12(9), p. 887-889, 2009.
- [91] LOPES, L.G.F.; CASTELLANO, E.E.; FERREIRA, A.G.; DAVANZO, C.U.; CLARKE, M.J. AND FRANCO, D.W., *Reactivity of trans-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>{P(OEt<sub>3</sub>)}NO]X<sub>3</sub> (X = PF<sub>6</sub><sup>-</sup>; CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>): modulation of the release of NO by the trans-effect*, **Inorganica Chimica Acta**, 358(10), p. 2883-2890, 2005.
- [92] GEARY, W.J., *The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds*, **Coordination Chemistry Reviews**, 7(1), p. 81-122, 1971.
- [93] VELHO, R.G., *Dissertação de Mestrado*. Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar: p. 60 2006.
- [94] GALLATTI, T.F.; BOGADO, A.L.; POELHSITZ, G.V.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E.E.; BATISTA, A.A. AND DE ARAUJO, M.P., *Heterobimetallic [Ru(II)/Fe(II)] complexes: On the formation of trans- and cis-[RuCl<sub>2</sub>(dppf)(diimines)]*, **Journal of Organometallic Chemistry**, 692(24), p. 5447-5452, 2007.